



ANÁLISE DA UTILIZAÇÃO DE PRODUTOS AMBIENTALMENTE AMIGÁVEIS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO EM AMBIENTES CONTENDO CO₂

Mariana Vieira Casanova Monteiro

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: José Antônio da Cunha Ponciano

Gomes

Anne Neville

Rio de Janeiro

Dezembro de 2018

ANÁLISE DA UTILIZAÇÃO DE PRODUTOS AMBIENTALMENTE AMIGÁVEIS
COMO INIBIDORES DE CORROSÃO EM AMBIENTES CONTENDO CO₂

Mariana Vieira Casanova Monteiro

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.

Prof.^a. Anne Neville, Ph.D.

Prof. Celio Albano da Costa Neto, Ph.D.

Prof.^a Simone Louise Delarue Cezar Brasil, D.Sc.

Prof. Fernando Benedicto Mainier, D.Sc.

Prof.^a Aurea Echevarria Aznar Neves Lima, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2018

Monteiro, Mariana Vieira Casanova

Análise da Utilização de Produtos Ambientalmente Amigáveis como Inibidores de Corrosão em Ambientes Contendo CO₂/ Mariana Vieira Casanova Monteiro. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XIX, 139 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes
Anne Neville

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 129-139.

1. Corrosão. 2. Inibidores ambientalmente amigáveis.
3. Corrosão por CO₂. I. Gomes, José Antônio da Cunha Ponciano *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*Aos meus pais, Rose e Ricardo, fonte maior de
conhecimento, dedicação, força e amor.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço sempre a **Deus** por me fortalecer e guiar os meus caminhos;

Aos meus amados pais, **Rose e Ricardo**, por serem os melhores exemplos que eu poderia ter; por toda dedicação, paciência e amor incondicional; por não medirem esforços para a minha felicidade; por estarem comigo em todos os momentos, mesmo quando um oceano impedia a presença física; e por serem incansáveis, principalmente considerando quão árduos foram os últimos anos para nossa família.

À minha avó, **Aparecida**, por todo cuidado e dedicação desde a minha infância e pelo exemplo de superação. E ao meu avô, **Alfredo** (*in memoriam*), pelo amor, carinho e alegria sempre demonstrados e que nunca serão esquecidos.

Ao meu maravilhoso irmão, **Rodrigo**, por ser meu grande amigo e por estar sempre torcendo pela minha felicidade.

Aos meus orientadores, **José Antônio da Cunha Ponciano Gomes e Anne Neville**, pelos importantes ensinamentos transmitidos e pela fundamental orientação, confiança e apoio para que eu pudesse desenvolver esta pesquisa.

À minha amiga-irmã, **Érica Senatore**, por estar ao meu lado durante toda essa caminhada, compartilhando momentos de alegria, felicidade, angustia, tristeza e desespero; pela dedicação, carinho e cuidado nas horas em que mais precisei; pela sua amizade preciosa, inestimável e para sempre.

À minha “Família Leeds”, os amigos **Adriano Lemos, Gesner Brito Filho, Samara Silva, Sheyla Carvalho e Luis Alexandre**, pela amizade, apoio, companheirismo e por dividir momentos únicos e especiais, sem os quais, certamente, a jornada teria sido mais árdua e menos prazerosa.

Aos amigos **Carolina Sanz, Racquel Medeiros, Mariana Anastácia, Isabella Schmidt, William Cesário e Allan Bruno** pela atenção, torcida, preocupação, amizade e carinho desde sempre.

Aos Doutores **Richard Barker, Eduardo Alencar e Janaina Cardozo** pelo suporte, apoio, disponibilidade e atenção sempre conferidos.

À **Equipe LabCorr**, pela colaboração, dedicação e amizade. Especialmente à Mariana Folena, Michel Pinto, Wellington Fernandes, Roberto Areas, Alecir Zenaide, Luísa Valle e Camila Reis.

À **Universidade de Leeds** e à **Universidade Federal do Rio de Janeiro**, pelos recursos disponibilizados e ensinamentos transmitidos.

Ao Centro Nacional de Biologia Estrutural e Bioimagem (**CENABIO**), pela disponibilidade do uso do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

Ao **CNPq**, **SHELL** e **NALCO CHAMPIONS** pelo apoio financeiro.

À **Banca examinadora** pelas contribuições a esta tese.

E a todos que direta e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

ANÁLISE DA UTILIZAÇÃO DE PRODUTOS AMBIENTALMENTE AMIGÁVEIS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO EM AMBIENTES CONTENDO CO₂

Mariana Vieira Casanova Monteiro

Dezembro/2018

Orientadores: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Anne Neville

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A corrosão no interior de dutos é um dos graves problemas que ocorrem na indústria de petróleo e gás. A presença muito comum de CO₂ em fluidos de produção de campos de petróleo está diretamente relacionada à corrosão do material. O uso de inibidores é um dos os métodos mais utilizados para o controle da corrosão. No entanto, a maioria das substâncias são produtos químicos sintéticos não biodegradáveis e que podem ser perigosos para os seres vivos e o meio ambiente. O presente trabalho estudou a influência de três componentes ambientalmente amigáveis na inibição da corrosão do aço API 5L X65 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO₂. A partir de um *design* experimental, oito misturas inibidoras foram testadas. Além disso, os efeitos da tensão de cisalhamento, do tempo de ensaio, do pH e da presença de filme de carbonato de ferro previamente formado na superfície também foram avaliados. Os resultados mostraram as misturas que são estáveis e oferecem proteção à corrosão nas 72 horas testadas, bem como o componente que mais influencia a inibição. A inserção da tensão de cisalhamento no sistema, com a utilização do eletrodo cilíndrico rotatório, diminuiu as eficiências de inibição e o filme de carbonato de ferro interferiu na adsorção do inibidor na superfície da amostra. Nas diferentes condições de pH, tempo de experimento e regime de ensaio, a mistura contendo a maior concentração dos três componentes foi a que apresentou as eficiências de inibição mais satisfatórias em termos de corrosão uniforme e localizada.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

ANALYSIS OF THE USE OF ENVIRONMENTALLY-FRIENDLY CORROSION
INHIBITORS IN A CO₂ ENVIRONMENT

Mariana Vieira Casanova Monteiro

December/2018

Advisors: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Anne Neville

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Pipeline internal corrosion is one of the serious problems that occur in the oil and gas industry. The CO₂ presence in produced fluids can cause corrosion of the material. The use of inhibitors is one of the most commonly used methods for corrosion control. However, most substances are non-biodegradable synthetic chemicals and can be hazardous to living beings and the environment. The present work studied the influence of three environmentally-friendly components on the API 5L X65 steel corrosion inhibition in CO₂-saturated 3.5 wt.% NaCl brine. From an experimental design, eight blends were tested. In addition, the effects of shear stress, test duration, pH value and the iron carbonate film previously formed on the metal surface were also evaluated. The results indicated which blends are stable and capable to provide corrosion protection in the 72 hours tested, as well as the component that most influences the inhibition. The rotating cylindrical electrode introduced the shear stress effect in the system and decreased inhibition efficiencies; and the iron carbonate film interfered in the inhibitor adsorption on the sample surface. The blend containing the highest concentration of the three components presented the most satisfactory inhibition efficiencies at different conditions of pH value, test duration and flow regime.

ÍNDICE

1 . Introdução	1
2 . Objetivos.....	3
2.1. Objetivo principal.....	3
2.2. Objetivos específicos.....	3
3 . Fundamentação Teórica.....	4
3.1. Aços carbono.....	4
3.2. Corrosão por CO ₂	5
3.2.1. Valor de pH e produtos de corrosão	6
3.2.2. Pressão parcial de CO ₂	8
3.2.3. Temperatura	8
3.2.4. Pressão parcial de O ₂	9
3.2.5. Pressão parcial de H ₂ S	10
3.2.6. Fluxo	10
3.2.7. Íons cloreto.....	11
3.3. Inibidores de corrosão	12
3.3.1. Inibidores ambientalmente amigáveis.....	16
3.3.1.1. Inibidores naturais	23
3.4. Testes com borbulhamento de CO ₂	27
4 . Materiais e Métodos.....	30
4.1. Resumo da Dinâmica de Experimentos	30
4.2. Materiais e preparação dos corpos de prova	32
4.2.1. Sistemas estáticos.....	32
4.2.2. Sistema com eletrodo cilíndrico rotatório (ECR)	33
4.3. Preparação das soluções	34
4.4. Inibidores.....	34
4.5. Procedimento Experimental	37
4.5.1. Sistemas Estáticos.....	37
4.5.2. Sistema com ECR	38
4.5.3. Ensaios de Formação de Filme	39
4.5.4. Técnicas Eletroquímicas Utilizadas	40
4.5.5. Ensaios Gravimétricos	42
4.6. Análise Estatística	42
4.7. Caracterização da Superfície e a Corrosão Localizada	43
4.7.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	43
4.7.2. Interferometria	44
4.7.3. Microscopia Confocal.....	44

5 . Resultados e Discussão.....	45
5.1. Ensaio de 24 horas - sistemas estáticos	45
5.1.1. Corrosão uniforme: eficiência das misturas de inibidores	45
5.1.1.1. Análise dos efeitos dos componentes A, B e C	50
5.1.1.2. Análise estatística: efeitos de A, B e C e suas interações.....	53
5.1.2. Análise morfológica da superfície	56
5.1.3. Comparação entre as eficiências das misturas na corrosão uniforme e localizada	62
5.1.4. Corrosão uniforme em pH 6,6: eficiência das misturas de inibidores	63
5.1.5. Análise da morfologia de superfície em pH 6,6	66
5.1.6. Comparação dos resultados obtidos em pH 3,8 e pH 6,6	67
5.2. Ensaio de 72 horas - sistemas estáticos	69
5.2.1. Corrosão uniforme: eficiência das misturas de inibidores.....	69
5.2.1.1. Análise dos efeitos dos componentes A, B e C	76
5.2.1.2. Análise Estatística: Efeitos de A, B e C e suas interações	78
5.2.2. Análise morfológica da superfície	80
5.2.3. Comparação entre as eficiências das misturas na corrosão uniforme e localizada	88
5.2.4. Corrosão uniforme em sistema com filme previamente formado na superfície dos corpos de prova: eficiência das misturas de inibidores	88
5.2.5. Análise da morfologia de superfície em amostras com filme de FeCO_3	93
5.2.6. Análise gravimétrica	96
5.2.7. Comparação dos resultados obtidos utilizando amostras com e sem filme ..	97
5.3. Ensaio de 24 horas - sistemas utilizando ECR	99
5.3.1. Corrosão uniforme: eficiência das misturas de inibidores.....	99
5.3.1.1. Análise dos efeitos de A, B e C	105
5.3.1.2. Análise Estatística: Efeitos de A, B e C e suas interações	107
5.3.2. Análise morfológica da superfície	109
5.3.3. Comparação entre as Eficiências das Misturas na Corrosão Uniforme e Localizada	117
5.3.4. Corrosão uniforme em sistema com filme previamente formado na superfície dos corpos de prova: eficiência das misturas de inibidores	118
5.3.5. Análise da morfologia de superfície em amostras com filme de FeCO_3 ...	121
5.3.6. Comparação dos Resultados obtidos utilizando amostras com e sem filme	125
6 . Conclusões.....	126
7 . Sugestões para Trabalhos Futuros	128
8 . Referências bibliográficas	129

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1: Taxa de corrosão e crescimento de pite para o aço-carbono X65 em solução de NaCl 3,5% a 50 °C em valores de pH iguais a (a) 3,8, (b) 6,6 e (c) 7,5. Gráficos modificados de PESSU <i>et al.</i> (2015).	7
Figura 3.2: Profundidade máxima/ média de pite para o aço-carbono X65 em solução de NaCl 10% a (a) 30°C, (b) 50 °C e (c) 80°C. Gráficos modificados de PESSU <i>et al.</i> (2014).	9
Figura 3.3: Taxa de corrosão obtida com a variação da concentração de cloreto nos ensaios. Gráfico modificado de LIU <i>et al.</i> (2014).	12
Figura 3.4: Curvas provenientes de ensaio de resistência de polarização linear do aço carbono em solução de NaCl 1% saturada com CO ₂ com diferentes concentrações de inibidor a 50°C durante 20 horas de ensaio. Gráfico modificado de ABD EL-LATEEF <i>et al.</i> (2012).	19
Figura 4.1: Esquema da dinâmica dos ensaios estáticos realizados.	31
Figura 4.2: Esquema da dinâmica dos ensaios com ECR realizados.	31
Figura 4.3: Amostra utilizada nos ensaios eletroquímicos estáticos.	33
Figura 4.4: Imagens provenientes de análise em MEV de amostra após o processo de preparação para a realização do ensaio, em duas diferentes magnitudes.	33
Figura 4.5: Amostra utilizada nos ensaios com ECR.	34
Figura 4.6: Estruturas gerais dos componentes dos inibidores de corrosão empregados: (a) derivado de éster fosfato, (b) derivado de imidazolina e (c) derivado de amina quaternária (TIU & ADVINCULA, 2015; WONG & PARK, 2009).	36
Figura 4.7: Esquema da célula de teste para medições eletroquímicas para avaliar o desempenho de misturas de inibidores em aço carbono.	37
Figura 4.8: Esquema da célula contendo eletrodo cilíndrico rotatório para medições eletroquímicas visando avaliar o desempenho de misturas de inibidores em aço carbono.	38
Figura 4.9: Montagem dos corpos de prova para formação de filme em autoclave.	39
Figura 4.10: Análises em MEV de amostra após a formação de filme.	40
Figura 5.1: Resultados de OCP obtidos em 24 horas de ensaio utilizando aço carbono X65 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO ₂ a 60 °C e sem ajuste de pH (a) branco e misturas 1-4; (b) branco e misturas 5-8.	46
Figura 5.2: Representação gráfica da obtenção das constantes de Tafel (β_a e β_c) para o cálculo do coeficiente de Stern-Geary	48
Figura 5.3: Resultados de LPR obtidos utilizando aço carbono X65 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO ₂ a 60 °C e sem ajuste de pH (a) branco e misturas 1-4; (b) branco e misturas 5-8.	49
Figura 5.4: Resultados de eficiência de inibição obtidos com a alteração dos níveis dos compostos em um sistema saturado com CO ₂ a 60°C e pH 3,9.	52
Figura 5.5: Eficiência instantânea obtida a partir de resultados de LPR em testes a 60°C e pH 3,9, após 4, 12 e 24 horas de início do teste.	53
Figura 5.6: Gráfico de probabilidade semi-normal, mostrando os efeitos dos componentes	

e suas interações na inibição da corrosão uniforme em sistema estático após 24 horas de ensaio.....	54
Figura 5.7: Gráfico do contorno 2D da relação empírica de inibição da corrosão uniforme.	55
Figura 5.8: MEV da superfície do aço X65 após ensaios de 24 horas a 60 ° C e pH sem ajuste. Magnitudes: (a) 300x e (b) 1000x.	56
Figura 5.9: Análises de interferometria após testes a 60°C e pH sem ajuste.	57
Figura 5.10: Imagens obtidas em MEV da superfície do aço X65 após ensaios de 24 horas a 60 ° C e pH 3,9 utilizando mistura (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7 e (h) 8. Magnitude: 1000x.....	58
Figura 5.11: Resultados de interferometria obtidos usando aço carbono em solução de NaCl saturada com CO ₂ a 60°C e pH 3,9 utilizando mistura (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7 e (h) 8.	61
Figura 5.12: Resultados de interferometria obtidos com aço carbono em solução de NaCl saturada com CO ₂ a 60 ° C e pH sem ajuste utilizando as misturas 3, 6 e 7.....	62
Figura 5.13: Resultados de OCP obtidos em 24 horas de ensaio utilizando aço carbono X65 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO ₂ a 60 ° C e pH 6,6 em branco e misturas 1, 2 e 6.	64
Figura 5.14: Resultados LPR obtidos utilizando aço carbono em solução de NaCl saturada com CO ₂ a 60°C e pH 6,6 com e sem adição de 10 ppm das misturas 1 (LLL), 2 (HHH) e 6 (LHH), após 24 horas.....	65
Figura 5.15: Análise em MEV após 24 horas de ensaio a 60°C e pH 6,6 sem adição de inibidor.....	66
Figura 5.16: Resultados em MEV e interferometria após ensaios a 60°C e pH 6,6 utilizando as misturas 1 (a-b), 2 (c-d) e 6 (e-f).....	67
Figura 5.17: Resultados de OCP obtidos em 72 horas de ensaio utilizando aço carbono X65 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO ₂ a 60 ° C e sem ajuste de pH (a) branco e misturas 1-4; (b) branco e misturas 5-8.	70
Figura 5.18: Diagramas de Nyquist após 1h, 12h, 24h, 36h, 48h, 60h e 72h de ensaio, obtidos utilizando aço carbono X65 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO ₂ a 60 ° C e sem ajuste de pH em (a) branco; (b) mistura 1; (c) mistura 2; (d) mistura 3; (e) mistura 4; (f) mistura 5; (g) mistura 6; (h) mistura 7 e (i) mistura 8.	72
Figura 5.19: Diagramas de Nyquist após 72h de ensaio, obtidos utilizando as oito misturas de inibidores de corrosão para o aço carbono X65 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO ₂ a 60 ° C e sem ajuste de pH.	73
Figura 5.20: Circuitos equivalentes aos resultados de impedância eletroquímica encontrados nos ensaios estáticos após 72 horas: (a) ensaios em branco e (b) ensaios com inibidores. Figura adaptada de ZHANG <i>et al.</i> (2016).	74
Figura 5.21: Resultados de LPR obtidos, em 72 horas de ensaio, utilizando aço carbono X65 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO ₂ a 60 ° C e sem ajuste de pH (a) branco e misturas 1-4; (b) branco e misturas 5-8.	76
Figura 5.22: Gráfico de probabilidade semi-normal, mostrando os efeitos dos componentes e suas interações na inibição da corrosão uniforme em ensaios estáticos após 72 horas.....	78

Figura 5.23: Gráfico da relação empírica de inibição da corrosão uniforme em ensaios estáticos após 72 horas.	79
Figura 5.24: MEV da superfície do aço X65 após ensaio de 72 horas a 60 °C e pH 3,9 e na ausência de inibidor. Magnitude: 1000x.....	80
Figura 5.25: MEV da superfície do aço X65 após ensaio de 72 horas a 60 °C e pH 3,9 na presença da mistura (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7 e (h) 8. Magnitude: 1000x.	82
Figura 5.26: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio sem inibidor.....	83
Figura 5.27: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com Mistura 1.....	84
Figura 5.28: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com Mistura 2.....	84
Figura 5.29: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com Mistura 3.....	85
Figura 5.30: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com Mistura 4.....	85
Figura 5.31: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com Mistura 5.....	86
Figura 5.32: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com Mistura 6.....	86
Figura 5.33: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com Mistura 7.....	87
Figura 5.34: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com Mistura 8.....	87
Figura 5.35: Resultados de OCP obtidos em 72 horas de ensaio utilizando aço carbono X65 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO ₂ a 60 °C com amostras com filme de FeCO ₃ na superfície nas condições: filme e inibidor + filme.....	89

Figura 5.36: Diagramas de Nyquist após 1h, 12h, 24h, 36h, 48h, 60h e 72h de ensaio, obtidos utilizando aço carbono X65 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO ₂ a 60 °C com amostras com filme de FeCO ₃ na superfície nas condições: filme e inibidor + filme.	90
Figura 5.37: Diagramas de Nyquist após 72h de ensaio, obtidos na ausência e presença da Mistura 2 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO ₂ a 60 °C e sem ajuste de pH.	91
Figura 5.38: Resultados LPR obtidos utilizando aço carbono em solução de NaCl saturada com CO ₂ a 60°C e amostras com filme de FeCO ₃ com e sem adição de 10 ppm da mistura 2 (HHH), durante 72 horas.	92
Figura 5.39: Análise em MEV após 72 horas de ensaio nas condições: (a) filme e (b) inibidor + filme. Magnitude 1000x.	93
Figura 5.40: Análise de EDS após 72 horas de ensaio nas condições: (a) filme; (b) inibidor + filme.	95
Figura 5.41: Resultados de taxa de corrosão obtidos, após 72 horas, nos ensaios estáticos de perda de massa e eletroquímicos executados utilizando amostras sem filme pré-formado na superfície.	96
Figura 5.42: Resultados de taxa de corrosão obtidos, após 72 horas, nos ensaios estáticos de perda de massa e eletroquímicos executados utilizando amostras com filme pré-formado na superfície.	97
Figura 5.43: Resultados de LPR obtidos utilizando aço carbono em solução de NaCl saturada com CO ₂ a 60°C e amostras com e sem filme de FeCO ₃ e com e sem adição de 10 ppm da mistura 2 (HHH), durante 72 horas.	98
Figura 5.44: Resultados de OCP obtidos em 24 horas de ensaio utilizando o eletrodo cilíndrico rotatório e aço carbono X65 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO ₂ a 60 °C e sem ajuste de pH (a) branco e misturas 1-4; (b) branco e misturas 5-8.	100
Figura 5.45: Diagramas de Nyquist após 1h, 4h, 8h, 12h, 16h, 20h e 24h de ensaio, obtidos utilizando ECR e aço carbono X65 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO ₂ a 60 °C e sem ajuste de pH em (a) branco; (b) mistura 1; (c) mistura 2; (d) mistura 3; (e) mistura 4; (f) mistura 5; (g) mistura 6; (h) mistura 7 e (i) mistura 8.	102
Figura 5.46: Diagramas de Nyquist após 24h de ensaio, obtidos utilizando as oito misturas de inibidores de corrosão para o aço carbono X65 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO ₂ a 60°C e sem ajuste de pH.	103
Figura 5.47: Resultados de LPR obtidos, em 72 horas de ensaio, utilizando ECR e aço carbono X65 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO ₂ a 60 °C e sem ajuste de pH (a) branco e misturas 1-4; (b) branco e misturas 5-8.	105
Figura 5.48: Gráfico de probabilidade semi-normal, mostrando os efeitos dos componentes e suas interações na inibição da corrosão uniforme em ensaios com ECR após 24 horas.	108
Figura 5.49: Gráfico da relação empírica de inibição da corrosão uniforme em ensaios utilizando ECR após 24 horas.	109
Figura 5.50: Imagens de MEV da superfície do aço X65 após 24 horas de ensaio com ECR a 60 °C na ausência de inibidor. Magnitude: 1000x.	110
Figura 5.51: Imagens de MEV da superfície do aço X65 após 24 horas de ensaio com ECR a 60 °C na presença da mistura (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7 e (h) 8.	

Magnitude: 1000x.....	111
Figura 5.52: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com ECR e sem inibidor.....	113
Figura 5.53: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com ECR e Mistura 1.	113
Figura 5.54: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com ECR e Mistura 2.	114
Figura 5.55: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com ECR e Mistura 3.	114
Figura 5.56: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com ECR e Mistura 4.	115
Figura 5.57: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com ECR e Mistura 5.	115
Figura 5.58: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com ECR e Mistura 6.	116
Figura 5.59: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com ECR e Mistura 7.	116
Figura 5.60: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com ECR e Mistura 8.	117
Figura 5.61: Resultados de OCP obtidos em 24 horas de ensaio utilizando ECR e aço carbono X65 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO ₂ a 60 °C com amostras com filme de FeCO ₃ na superfície: resultados em branco e com a Mistura 2.....	118
Figura 5.62: Diagramas de Nyquist após 1h, 4h, 8h, 12h, 16h, 20h e 24h de ensaio, obtidos utilizando ECR e aço carbono X65 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO ₂ a 60 °C com amostras com filme de FeCO ₃ na superfície: resultados (a) em branco e (b) com a Mistura 2.....	119
Figura 5.63: Diagramas de Nyquist após 24h de ensaio, obtidos na ausência e presença da Mistura 2 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO ₂ a 60 °C e sem ajuste de pH.	

.....	120
Figura 5.64: Resultados LPR obtidos utilizando ECR e aço carbono em solução de NaCl saturada com CO ₂ a 60°C e amostras com filme de FeCO ₃ com e sem adição de 10 ppm da mistura 2 (HHH), durante 24 horas.	121
Figura 5.65: Análise em MEV após 24 horas de ensaio sem e com a adição de inibidor.	122
Figura 5.66: Análise de EDS após 24 horas de ensaio (a) sem e (b) com a adição de inibidor.....	124
Figura 5.67: Resultados de LPR obtidos utilizando aço carbono em solução de NaCl saturada com CO ₂ a 60°C e amostras com e sem filme de FeCO ₃ e com e sem adição de 10 ppm da mistura 2 (HHH), durante 24 horas.	125

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Composição química do aço API 5L X65. Adaptada de API 5L, 2007.	4
Tabela 4.1: Composição química do aço API 5L X65 utilizado nos ensaios estáticos... 32	32
Tabela 4.2: Composição química do aço API 5L X65 utilizado nos ensaios com ECR 33	33
Tabela 4.3: Combinação de componentes para formar as misturas, onde L corresponde a baixa (<i>low</i>) e H, a alta concentração (<i>high</i>).	35
Tabela 4.4: Composição das misturas para avaliação de inibidores.....	36
Tabela 5.1: Valores de potencial para as diferentes misturas em pH 3,9.	47
Tabela 5.2: Constantes de Tafel e Coeficientes de Stern-Geary nas diferentes misturas em pH 3,9.	48
Tabela 5.3: Eficiências de inibição nos ensaios estáticos, após 24 horas, utilizando as oito misturas.....	50
Tabela 5.4: Contribuições de cada componente e suas interações na inibição da corrosão uniforme.....	54
Tabela 5.5: Taxas de corrosão experimentais e resultados previstos de todas as oito misturas.....	56
Tabela 5.6: Comparação de resultados de eficiências de inibição e morfológicos obtidos usando cada mistura em pH 3,9.....	62
Tabela 5.7: Valores de potenciais para as diferentes misturas em pH 6,6.	64
Tabela 5.8: Constantes de Tafel e coeficientes de Stern-Geary em diferentes condições em pH 6,6.	65
Tabela 5.9: Eficiência de inibição dos testes utilizando as misturas em pH 6,6 após 24 horas.....	66
Tabela 5.10: Comparação dos resultados obtidos utilizando misturas 1, 2 e 6 em pH 3,8 e pH 6,6.	68
Tabela 5.11: Parâmetros obtidos a partir das medidas de impedância eletroquímica após 72 horas de ensaio.....	74
Tabela 5.12: Eficiência de inibição após 72 horas calculada a partir dos dados de impedância eletroquímica.....	74
Tabela 5.13: Constantes de Tafel e Coeficientes de Stern-Geary nas diferentes misturas em ensaios de 72 horas e em pH 3,9.....	75
Tabela 5.14: Eficiências de inibição dos testes usando as oito misturas.	76
Tabela 5.15: Eficiências de inibição dos testes após 24 e 72 horas utilizando as oito misturas.....	77
Tabela 5.16: Contribuições de cada componente e suas interações na inibição da corrosão uniforme.....	78
Tabela 5.17: Taxas de corrosão experimentais e resultados previstos de todas as oito misturas.....	80
Tabela 5.18: Dados de profundidade dos pontos avaliados em amostras submetidas às condições sem inibidor e com as oito misturas de inibidor em ensaios estáticos após 72 horas.....	82
Tabela 5.19: Comparação de resultados de eficiências de inibição e de superfície obtidos	

usando cada mistura em pH 3,9 após 72 horas de ensaio.....	88
Tabela 5.20: Parâmetros obtidos a partir das medidas de impedância eletroquímica após 72 horas de ensaio.....	91
Tabela 5.21: Constantes de Tafel e coeficientes de Stern-Geary em ensaios com amostras com filme de FeCO_3	91
Tabela 5.22: Cálculo da tensão de cisalhamento para as condições utilizadas.	99
Tabela 5.23: Parâmetros obtidos a partir das medidas de impedância eletroquímica após 24 horas de ensaio.....	103
Tabela 5.24: Eficiência de inibição após 24 horas calculada a partir dos dados de impedância eletroquímica.....	103
Tabela 5.25: Constantes de Tafel e Coeficientes de Stern-Geary nas diferentes misturas em ensaios de 24 horas em ECR.	104
Tabela 5.26: Eficiências de inibição dos testes com ECR usando as oito misturas.	105
Tabela 5.27: Eficiências de inibição dos ensaios estáticos e com ECR após 24 horas utilizando as oito misturas.	107
Tabela 5.28: Contribuições de cada componente e suas interações na inibição da corrosão uniforme.....	107
Tabela 5.29: Taxas de corrosão experimentais e resultados previstos de todas as oito misturas.....	109
Tabela 5.30: Dados de profundidade dos pontos avaliados em amostras submetidas às condições sem inibidor e com as oito misturas de inibidor em ensaios com ECR após 24 horas.....	112
Tabela 5.31: Comparação de resultados de eficiências de inibição e da análise da superfície obtidos usando cada mistura após 24 horas de ensaio com ECR.	117
Tabela 5.32: Parâmetros obtidos a partir das medidas de impedância eletroquímica após 24 horas de ensaio.....	120
Tabela 5.33: Constantes de Tafel e coeficientes de Stern-Geary em ensaios com amostras com filme de FeCO_3	121

NOMENCLATURA

API	Instituto Americano de Petróleo
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais
B	Coeficiente de Stern Geary
BOD ₂₈	Biodegradabilidade
C _{dl}	Capacitância da dupla camada elétrica
CE ₅₀	Concentração efetiva da substância química necessária para afetar negativamente 50% da população
CL ₅₀	Concentração letal a 50% da população
E _{cor}	Potencial de corrosão
EI	Eficiência de inibição
IC	Inibidor de corrosão
LPR	Resistência de Polarização Linear
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OCP	Potencial de Circuito Aberto
pCO ₂	Pressão parcial de CO ₂
ppb	Partes por bilhão
ppm	Partes por milhão
R _{ct}	Resistência à transferência de carga
Re	Número de Reynolds
rpm	Rotações por minuto
P _{ow}	potencial de bioacumulação
V	Volt
Z'	Parte real da impedância
Z''	Parte imaginária da impedância
Ω	ohm
β _a e β _c	Parâmetros de Tafel
ρ	Massa específica (g/cm ³)

1 .Introdução

A corrosão interna de dutos de aço carbono por dióxido de carbono (CO_2) acarreta sérios problemas e altos custos na indústria de petróleo e gás (BAYRAM *et al.*, 2015). Aços carbono são extensivamente utilizados, mesmo sendo bastante suscetíveis à corrosão sob essas condições (ZHU *et al.*, 2011). Essa utilização é justificada pelo baixo custo e alto nível de disponibilidade desses materiais. CO_2 , geralmente presente no fluido produzido no campo na forma de gás dissolvido, acarreta na formação de ácido carbônico, um ácido fraco que pode resultar em significativos níveis de corrosão generalizada e localizada, caso não seja adequadamente controlada (LIU *et al.*, 2014, BARKER *et al.*, 2013, SINGH *et al.*, 2015b).

Dentre as diversas formas de atenuar a corrosão, a aplicação de inibidores é um dos métodos mais utilizados, sendo amplamente empregado em sistemas de produção de óleo e gás com o objetivo de controlar a corrosão interna de estruturas de aço carbono (RAJA & SETHURAMAN, 2008, RIVERA-GRAU *et al.*, 2012a). Tais inibidores podem ser administrados através de injeção contínua, tratamento em batelada ou tratamento de *squeeze* (injeção diretamente no reservatório). Os inibidores tradicionalmente utilizados consistem predominantemente de compostos contendo nitrogênio (imidazolinas, aminas, amidas e sais de amônio quaternário) que funcionam estabelecendo uma película protetora sobre a superfície metálica (ZHANG *et al.*, 2001, PAOLINELLI *et al.*, 2008, HEYDARI & JAVIDI, 2012).

Muitos estudos foram realizados objetivando avaliar a influência desses compostos na inibição da corrosão do aço carbono em ambiente contendo CO_2 (PAOLINELLI *et al.*, 2008, HEYDARI & JAVIDI, 2012, SINGH *et al.*, 2015a, CIOLKOWSKI & NEVILLE, 2014). No entanto, uma limitação de tais compostos químicos é que muitos deles e seus derivados não possuem um perfil ambiental favorável e podem se bioacumular, o que impõe restrições ao seu uso (JENKINS, 2011).

Na última década, as alterações nos regulamentos relativos à forma de caracterização de bioacumulação dos surfactantes resultaram em diversas mudanças na classificação ambiental de produtos químicos. Com a nova regulamentação, substâncias

químicas anteriormente "ambientalmente amigáveis", receberam advertências de substituição, o que significa que elas não podem mais ser classificadas como "inibidores verdes" (JENKINS, 2011). Isso resultou em uma busca para o desenvolvimento de novos inibidores de corrosão que estejam em conformidade com as regulamentações europeias mais recentes (JENKINS, 2011), além de colocar em dúvida a adequação de qualquer inibidor considerado ambientalmente amigável em publicações anteriores a 2007. Com isso, a química verde e o desenvolvimento de inibidores de corrosão eficientes e ecológicos tornaram-se um ponto de foco significativo na indústria de petróleo e gás (HUSSIN & KASSIM, 2011, ROCHA *et al.*, 2010, NAM *et al.*, 2013).

Em termos de classificação química, um componente de inibidor de corrosão é classificado como ecológico de acordo com os limites definidos em três critérios: toxicidade, bioacumulação e biodegradação (MARTINOD *et al.*, 2009). Considerando as preocupações ambientais crescentes, a pesquisa está focada em produzir e testar inibidores de corrosão que estejam em conformidade com os limites especificados (NAM *et al.*, 2013, CHAIEB *et al.*, 2009, ABD EL-LATEEF *et al.*, 2012, VERMA *et al.*, 2015, EL-HADDAD, 2014, ZHANG *et al.*, 2015a).

Considerando a busca por soluções que atendam às legislações mais recentes, o presente trabalho apresenta o desenvolvimento de um projeto experimental para estudar a influência de compostos ambientalmente amigáveis na inibição da corrosão generalizada e localizada do aço carbono X65 em ambientes saturados de CO₂. A atuação de cada componente foi sistematicamente estudada por meio de oito misturas de inibidores, em condições estáticas e com fluxo, escolhidas para elucidar o efeito de cada componente e seu sinergismo ao inibir a corrosão de CO₂. O estudo foi realizado através de uma combinação de análise de superfície e medidas eletroquímicas.

2 . Objetivos

2.1. Objetivo principal

Avaliar substâncias ambientalmente amigáveis como inibidores de corrosão generalizada e localizada do aço carbono API 5L X65 em ambiente contendo CO₂ a partir de técnicas eletroquímicas e de análise de superfície.

2.2. Objetivos específicos

Desenvolver um projeto experimental para estudar a influência de compostos ambientalmente amigáveis na inibição da corrosão generalizada e localizada do aço carbono API 5L X65 em ambientes saturados com CO₂, utilizando técnicas eletroquímicas de resistência de polarização linear, impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica, e técnicas de análise de superfície de microscopia eletrônica de varredura, confocal e interferometria.

Selecionar, por meio de ensaios com borbulhamento de CO₂, em sistemas estáticos e com cisalhamento, por meio de um eletrodo cilíndrico rotatório, o inibidor de corrosão ambientalmente amigável mais eficiente;

Quantificar as interações entre os componentes de inibidores ambientalmente amigáveis a partir de técnicas eletroquímicas, em sistemas estáticos e utilizando ECR;

Avaliar a interferência do aumento do pH na eficiência de inibição de misturas selecionadas em termos da sua capacidade para reduzir a corrosão generalizada e por pites em sistemas estáticos;

Investigar o efeito de filmes de carbonato, previamente formados na superfície de amostras, na inibição da corrosão em sistemas estáticos e com cisalhamento, bem como o efeito combinado com a adição de mistura de inibidores.

Verificar a influência de ensaios com 72 horas de duração na corrosão generalizada e localizada com a adição de misturas de inibidores, em sistemas estáticos.

3 . Fundamentação Teórica

3.1. Aços carbono

Aços carbono são ligas importantes e frequentemente usadas em grandes aplicações industriais, sendo componentes majoritários em dutos empregados na indústria do petróleo, incluindo as áreas de exploração, produção, transporte e processamento (EL-ETRE, 2008, BAYRAM *et al.*, 2015, JIANG *et al.*, 2006). O aço carbono possui baixa resistência à corrosão em ambientes contendo CO₂, mas continua sendo bastante utilizado por razões econômicas (ABD EL-LATEEF *et al.*, 2015).

Os requisitos necessários para os aços utilizados em dutos de sistemas de transporte em indústrias de petróleo e gás natural são apresentados na norma API 5L (API 5L, 2007). Nela, os aços são classificados de acordo com sua composição química e suas propriedades mecânicas e são apresentados requisitos para dois níveis de especificação de produtos: PSL 1 (qualidade padrão) e PSL 2 (apresenta requisitos adicionais para a composição química, ductilidade e propriedades de resistência). A nomenclatura dos aços é dada de acordo com sua resistência e limite de escoamento mínimo. No caso do aço API 5L X65 em forma de tubo, por exemplo, o limite de escoamento mínimo especificado é de 65 ksi ou 448 MPa (API 5L, 2004). A Tabela 3.1 abaixo mostra a composição química do aço API 5L X65 apresentada na norma para as especificações PSL 1 e PSL 2.

Tabela 3.1: Composição química do aço API 5L X65. Adaptada de API 5L, 2007.

Grau/fração mássica	C (% máx.)	Si (% máx.)	Mn (% máx.)	P (% máx.)	S (% máx.)	V (% máx.)	Nb (% máx.)	Ti (% máx.)	Outro
X65- PSL1	0,28	--	1,40	0,030	0,030	a	a	a	--
X65- PSL2	0,18	0,45	1,70	0,025	0,015	a	a	a	b

a: Salvo acordo contrário, a soma das concentrações de nióbio, vanádio e titânio deve ser $\leq 0,15\%$.

b: Salvo acordo contrário, máximo de 0,50% cada, de cobre, níquel, cromo e molibdênio.

3.2. Corrosão por CO₂

O dióxido de carbono é um componente que ocorre naturalmente em campos de petróleo e gás, podendo ser encontrado desde quantidades mínimas até mais de 50%, associado à água, petróleo ou gás. Além disso, o CO₂ também pode ser intencionalmente adicionado em processos de recuperação secundária de petróleo (NAM *et al.*, 2013). A presença do CO₂ causa um dos principais tipos de corrosão e resulta em falhas nos poços de petróleo, oleodutos, gasodutos e equipamentos, acarretando muitos acidentes e perdas econômicas (ZHU *et al.*, 2011, ZHANG *et al.*, 2012, LIU *et al.*, 2014). A corrosão por CO₂, também chamada de *sweet corrosion*, pode se manifestar na forma de corrosão uniforme e de corrosão por pites, tendo como produtos de corrosão o FeCO₃ e o Fe₃O₄ (WAN, 2011). Ela ocorre devido à formação de ácido carbônico, H₂CO₃, com a dissolução do gás CO₂ na água, como mostram as reações químicas abaixo (GEORGE & NEŠIĆ, 2007).

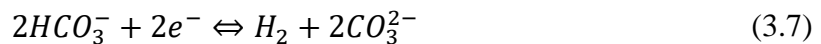
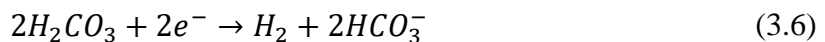


Primeiramente, o ácido carbônico se dissocia formando cátions hidrogênio e ânions bicarbonato. Após, ocorre a segunda dissociação formando cátions hidrogênio e ânions carbonato, conforme mostram as reações abaixo:



As principais reações eletroquímicas catódicas e anódicas que ocorrem são apresentadas a seguir (ZHANG *et al.*, 2012, NEŠIĆ, 2007):

Reações catódicas:



A formação do ácido carbônico e sua posterior dissociação aumentam significativamente a taxa de corrosão do aço carbono por elevar a taxa de evolução de hidrogênio.

Reação anódica:



A reação anódica acima descrita está sob o controle da transferência de carga no potencial de corrosão e até 200 mV acima, tendo, portanto, o comportamento eletroquímico descrito usando-se a lei de Tafel (NEŠIĆ *et al*, 2009).

A taxa de corrosão do aço carbono em ambientes com CO₂ é afetada por vários fatores, apresentando relação com as condições ambientais envolvidas, como: pH, pressão parcial de CO₂, temperatura, pressão parcial de O₂ e H₂S, fluxo, solução química, inibidores de corrosão, dentre outros (LIU *et al.*, 2014, ZHANG *et al.*, 2012, NEŠIĆ, 2007).

3.2.1. Valor de pH e produtos de corrosão

O valor do pH é um dos parâmetros que mais interfere na corrosão em um sistema contendo CO₂, tanto por agir nas reações eletroquímicas quanto por propiciar a precipitação de sais. Em baixas pressões parciais de CO₂ e pH menor ou igual a 4, que geralmente é o pH de soluções aquosas saturadas com CO₂, a redução de cátions H⁺ é favorecida e a taxa de corrosão é maior do que em valores de pH maiores. Ademais, valores mais altos de pH levam a uma redução na solubilidade do carbonato de ferro, ocasionando a precipitação do mesmo. A formação de filmes na superfície devido à precipitação também influencia substancialmente a corrosão do material no sistema. A reação 3.9 mostra a formação do carbonato de ferro (NEŠIĆ, 2007).



Visando estudar a influência do valor do pH na corrosão localizada do aço X65

em soluções de NaCl 3,5% saturadas com CO₂, PESSU *et al.* (2015) realizaram experimentos à 50°C por 168 horas, analisando os cupons ensaiados através de técnicas de microscopia eletrônica de varredura, difração de raio X e interferometria de superfície. A variação do pH (3,8, 6,6 e 7,5) teve como principal consequência a influência na formação de filmes. Em pH igual a 3,8 foi formado um filme poroso não-protetor de Fe₃C com prováveis traços de FeCO₃. Em pH 6,6, foi formado um filme protetor de carbonato de ferro e em pH igual a 7,5 houve a formação de um filme de carbonato de ferro juntamente com um filme pseudo-passivo, provavelmente Fe₃O₄. Em relação à taxa de corrosão, pôde-se verificar que a mesma reduziu com o aumento do valor do pH durante o tempo de ensaio. A Figura 3.1 mostra a influência dos valores de pH na corrosão generalizada e na corrosão por pites.

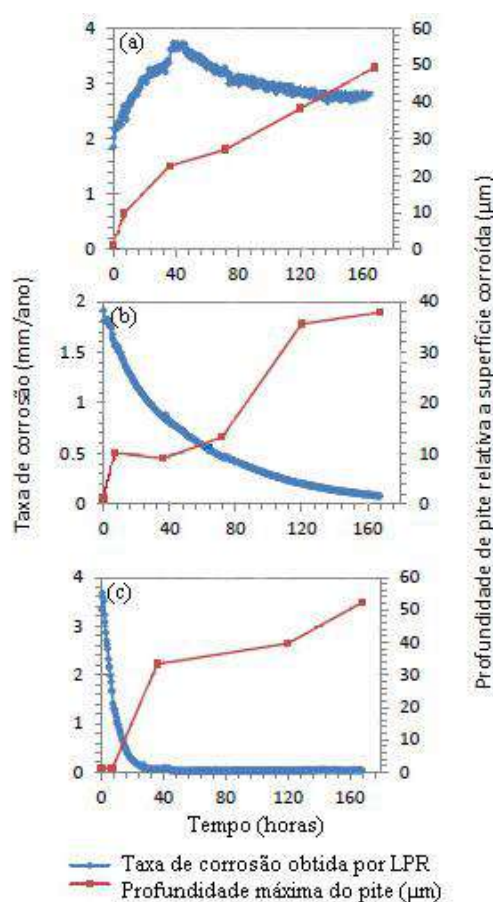


Figura 3.1: Taxa de corrosão e crescimento de pite para o aço-carbono X65 em solução de NaCl 3,5% a 50 °C em valores de pH iguais a (a) 3,8, (b) 6,6 e (c) 7,5. Gráficos modificados de PESSU *et al.* (2015).

3.2.2. Pressão parcial de CO₂

Em geral, a pressão parcial de CO₂ influencia diretamente a concentração de ácido carbônico e, conseqüentemente, a reação catódica do processo (equação 3.6). Portanto, o aumento da pressão parcial de CO₂, eleva a concentração de H₂CO₃, favorecendo a reação catódica e promovendo a corrosão. Isso ocorre quando não há formação de filme sobre a superfície. Por outro lado, quando o pH é mais alto e, portanto, favorável à precipitação de carbonato de ferro, o aumento da pressão parcial de CO₂ pode ser benéfico ao processo, reduzindo a corrosão, já que o carbonato pode atuar como filme protetor (NEŠIĆ, 2007).

3.2.3. Temperatura

A temperatura afeta a corrosão em dois aspectos: acelerando os processos químicos e eletroquímicos envolvidos na corrosão e influenciando a precipitação de sais. Portanto, em valores mais baixos de pH, uma elevação da temperatura implica em um aumento da corrosão. Entretanto, o aumento da temperatura pode mudar a composição química dos filmes de produtos de corrosão e afetar a taxa de corrosão por CO₂. Em geral, em pH mais elevado, o aumento da temperatura resulta em um crescimento da cinética de precipitação de sais, podendo haver a redução da taxa de corrosão por meio da formação de filmes protetores (NEŠIĆ, 2007, LIU *et al.*, 2014).

PESSU *et al.* (2014) também estudaram a influência da temperatura na corrosão por pites do aço X65 em soluções de NaCl 10% saturadas com CO₂ (Figura 3.2). Os experimentos foram realizados à 30°C, 50°C e 80°C por 168 horas, e as superfícies dos cupons analisados por técnicas de microscopia eletrônica de varredura, difração de raio X e interferometria. Pôde ser observado que em todas as temperaturas a profundidade de pite cresceu com o tempo, mas o crescimento apresentou diferentes tendências dependendo do produto de corrosão formado ao longo do ensaio.

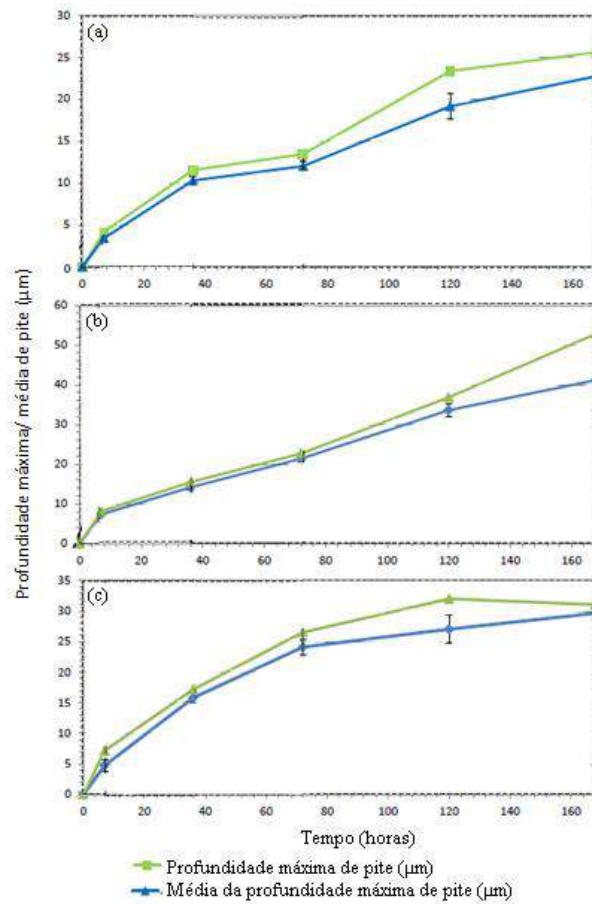
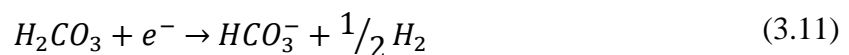


Figura 3.2: Profundidade máxima/ média de pite para o aço-carbono X65 em solução de NaCl 10% a (a) 30°C, (b) 50 °C e (c) 80°C. Gráficos modificados de PESSU *et al.* (2014).

3.2.4. Pressão parcial de O₂

Além das reações supracitadas no início da Seção 3.2, a presença de O₂ no sistema, possibilita a ocorrência de duas outras reações catódicas, que acabam por acelerar a corrosão (MARTIN, 2002).



O O₂ também influencia na formação dos produtos de corrosão, atuando, por exemplo, no filme de carbonato de ferro e tornando a redução do ácido carbônico mais eficiente. Além do explicitado acima, a contaminação por oxigênio dificulta a atuação

dos inibidores de corrosão utilizados em meios contendo apenas CO₂/H₂S (MARTIN, 2002).

3.2.5. Pressão parcial de H₂S

A corrosão em sistemas com H₂S é conhecida como *sour corrosion*, se fazendo importante porque a maioria das reservas de petróleo atuais possuem quantidades consideráveis de sulfeto de hidrogênio. Quando o H₂S está presente no sistema, as reações abaixo ocorrem na solução (CHOI *et al.*, 2011).



Vários estudos mostraram que o valor da pressão parcial de H₂S é determinante para propiciar uma aceleração ou diminuição da corrosão do aço carbono. Em geral, em baixas pressões parciais de H₂S, um filme protetor de sulfeto de ferro é formado, prevenindo a corrosão. Em pressões parciais mais altas um filme não protetor é formado (CHOI *et al.*, 2011).

3.2.6. Fluxo

O fluxo atua, principalmente, aumentando o transporte de massa ao redor da superfície metálica, o que acaba por elevar a taxa de corrosão do material. Entretanto, quando há a formação de filmes protetores na superfície, o fluxo não apresenta efeito significativo a não ser a remoção ou influência na formação dessas películas protetoras. Essa interferência nos filmes também pode acabar por aumentar a taxa de corrosão do metal (NEŠIĆ, 2007).

POJTANABUNTOENG & SALASI (2017) avaliaram o efeito da variação da tensão de cisalhamento na corrosão do aço carbono em solução de NaCl 3% saturada com CO₂, a 25°C. Os autores também verificaram a influência da adição de monoetilenoglicol

(MEG), um inibidor de hidrato, e da variação do pH. Os valores investigados foram: pH 4 e 6; 0, 50 e 80% em peso de mistura MEG/água; e 0,8, 2,8 e 10 Pa de tensão de cisalhamento. Para o estudo, foram empregadas técnicas de resistência de polarização linear, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os autores mostraram que, em pH 4, o transporte de íons H^+ foi predominante na cinética do processo, com redução do coeficiente de transferência de massa e consequente redução do i_{corr} . Em relação ao efeito do cisalhamento, a adição do MEG ocasionou uma menor influência do cisalhamento na taxa de corrosão. Entretanto, em pH 6, dois processos concorrentes influenciaram a cinética de corrosão: a adsorção competitiva entre MEG e água, onde há um bloqueio dos sítios anódicos pelo MEG; e a depleção dos íons H^+ na interface do material, com consequente redução do i_{corr} . A predominância dos processos em pH 6 varia de acordo com a concentração de MEG no sistema. Com 50%, o processo predominante é a adsorção competitiva; com 80%, a depleção de íons H^+ .

3.2.7. Íons cloreto

O eletrólito afeta substancialmente a corrosão do material, podendo alterar tanto a taxa de corrosão uniforme quanto destruir ou modificar a morfologia de filmes de produtos corrosivos. Efeitos da concentração de cloreto na corrosão do aço carbono por CO_2 foram avaliados por LIU *et al.* (2014) por meio de testes de imersão, medidas eletroquímicas, MEV, difração de raio X e curvas de polarização. Para o estudo, a concentração de cloreto variou de 0 a 150 g/L em pressão parcial de CO_2 igual a 20 bar e temperatura de 100°C. Os autores mostraram que a taxa de corrosão cresceu acentuadamente com o aumento do teor de cloreto até atingir o valor máximo a 25 g/L. Em concentrações menores que 25 g/L, o aumento do cloreto pareceu promover a corrosão por CO_2 por acelerar a reação anódica e destruir os filmes de corrosão. A taxa de corrosão diminuiu bruscamente à medida que o teor de cloreto aumentou na faixa de 25 a 100 g/L e mais lentamente entre 100 e 150 g/L. Esse decréscimo na taxa de corrosão é explicado pelos autores como sendo devido à diminuição da solubilidade do CO_2 , o que resulta em uma redução de espécies (H_2O , H_2CO_3 , HCO_3^- , H^+) disponíveis para reação. Com o aumento do teor de cloreto, o processo de corrosão foi sendo cada vez mais controlado pela transferência de massa. Embora o cloreto tenha influência na formação de filmes, o teor não tem efeito sobre a composição do produto de corrosão. O gráfico

abaixo mostra os resultados de taxa de corrosão com a variação da concentração de cloreto obtidos nesse estudo.

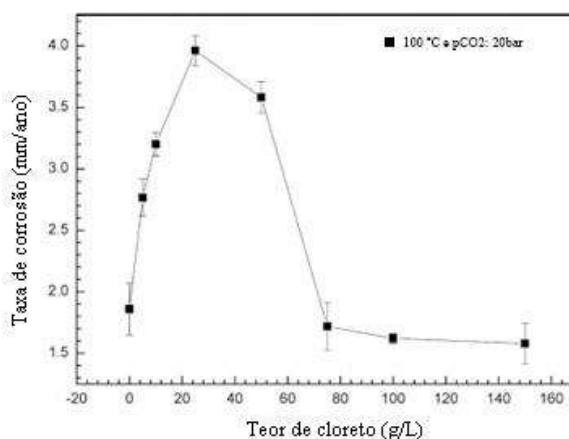


Figura 3.3: Taxa de corrosão obtida com a variação da concentração de cloreto nos ensaios. Gráfico modificado de LIU *et al.* (2014).

3.3. Inibidores de corrosão

Inibidores são utilizados em diversos processos, sendo comuns também em sistemas de produção de petróleo e gás, visando controlar a corrosão interna de estruturas de aço carbono (RIVERA-GRAU *et al.*, 2012). Compostos orgânicos nitrogenados como imidazolinás e os seus derivados, além de amins, amidas e sais de amônio quaternário são comumente utilizados na indústria do petróleo para diminuir as taxas de corrosão (ZHANG *et al.*, 2001, PAOLINELLI *et al.*, 2008). Essas moléculas orgânicas, adicionadas em quantidades bem na ordem de ppm, podem se adsorver na superfície do metal por serem capazes de estabelecer interações entre os pares de elétrons livres e a superfície metálica oxidada (LI *et al.*, 2017, MORETTI *et al.*, 2013). O filme formado pode ter caráter inibidor dependendo da sua integridade e persistência. A cobertura defeituosa por uma película de inibidor adsorvido pode agravar o problema induzindo a corrosão localizada (LI *et al.*, 2017).

Diversos trabalhos foram realizados com o objetivo de avaliar a influência de compostos na inibição da corrosão do aço carbono em ambientes contendo CO₂. HEYDARI & JAVIDI (2012) estudaram o efeito da adição de um derivado de amido-imidazolina e o efeito combinado com íons iodeto na corrosão do aço API 5L X52 em

solução de NaCl 3% saturada com CO₂. Foram utilizadas técnicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica e todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente. Os resultados mostraram que o derivado de amido-imidazolina foi eficiente na inibição da corrosão do aço, sendo que os resultados foram melhores com a adição dos íons iodeto, se mantida a concentração de derivado de amido-imidazolina. Além disso, é importante ressaltar que a eficiência de inibição tornou-se maior com o aumento da concentração e que o derivado de amido-imidazolina se comportou como um inibidor misto. As maiores eficiências de inibição encontradas foram: 95% com 150 mg/L de derivado de amido-imidazolina e 94,3% com 100 mg/L de derivado de amido-imidazolina e 2000 mg/L de KI.

Os efeitos do tempo de pré-corrosão e da microestrutura do aço, resultante de diferentes tratamentos térmicos, no comportamento de um inibidor comercial derivado de imidazolina foram avaliados para a corrosão de aços carbono e baixa liga em soluções de NaCl 5% saturadas com CO₂. As condições de ensaio foram: 40 °C, pH 6 e concentração de inibidor de 50 ppm. A fim de avaliar o efeito do tempo de pré-corrosão, foram realizados testes adicionando inibidores às soluções em três diferentes tempos: no início do experimento (sem pré-corrosão), após 24h e após 72h, sendo as avaliações eletroquímicas realizadas após 2h, 24h, 48h e 72h para as três condições de pré-corrosão. O estudo foi realizado a partir de técnicas de resistência de polarização linear, curvas de polarização potenciodinâmica, impedância eletroquímica e microscopia eletrônica de varredura. A análise de superfície realizada mostrou que um filme protetor foi formado na superfície do aço para as duas microestruturas em todas as condições testadas. Entretanto a taxa de corrosão foi maior para tempos de pré-corrosão superiores. Após 72 horas de imersão, as taxas de corrosão, para o aço que sofreu têmpera e revenimento, foram aproximadamente as seguintes: 0,0035 mm/ano (sem tempo de pré-corrosão), 0,0070 mm/ano (24 horas de pré-corrosão) e 1,2500 mm/ano (72 horas de pré-corrosão). Segundo os autores, a interação diferenciada entre os produtos de corrosão, a adsorção do inibidor e formação de filme, dependendo das condições da superfície da amostra por conta do tempo de pré-corrosão, explicam as diferentes taxas de corrosão obtidas (PAOLINELLI *et al.*, 2008).

CIOLKOWSKI & NEVILLE (2014) avaliaram o efeito combinado de alguns inibidores de corrosão em solução saturada com CO₂. Foi verificada a influência dos

inibidores na corrosão generalizada e localizada, além dos efeitos na formação de filme, utilizando técnicas de resistência de polarização linear, microscopia eletrônica de varredura, profilometria e difração de raio X. As condições estudadas foram: pH=6,5; 80 °C; 25 ppm de inibidor e 4 horas de ensaio. Para a composição dos inibidores foram utilizados cinco componentes (três inibidores de corrosão, um inibidor de formação de filme e um agente acidificante) em dois diferentes níveis (baixa concentração e alta concentração) totalizando trinta e duas condições. Os inibidores de corrosão utilizados foram: álcool-etoxi-organofosfato, Cloreto de alquil (C12-C14)dimetil benzil amônio e imidazolinas etoxiladas e o inibidor para a formação de filme testado foi o poli(ácido fosfinocarboxílico). A condição que apresentou melhores resultados em relação à diminuição da corrosão generalizada foi a que continha 0,5% do primeiro inibidor de corrosão (baixa concentração), 10% dos outros dois inibidores de corrosão (alta concentração), 1% do inibidor de filme (baixa concentração) e 5% do agente acidificante 2-mercaptoetanol (alta concentração). Entretanto não foi possível visualizar pites na superfície do aço em nenhuma das condições. Segundo os autores há três possíveis justificativas para a ausência de pites: a presença de íons Ca^{2+} da solução, que podem ter aumentado o período de iniciação de pites; a mistura de inibidores, que pode ter sido efetiva em prevenir o aparecimento de pites; e o tempo de ensaio, que tendo sido de apenas 4 horas, pode ter sido insuficiente para a ocorrência de pites.

Três diferentes porfinas (moléculas com estrutura plana que contêm 4 unidades de pirrol) foram estudadas como inibidores na corrosão do aço J55 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO_2 , à temperatura ambiente. As técnicas utilizadas para a avaliação foram: perda de massa, espectroscopia de impedância eletroquímica, medidas de ângulo de contato, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica. As técnicas de análise de superfície empregadas tinham como principal objetivo verificar a formação de um filme inibidor na superfície do aço. Foram testados 400 mg/L de cada inibidor obtendo-se como maior eficiência 95% em ensaios de perda de massa e 92% nos ensaios de impedância eletroquímica, ambos para a 5,10,15,20-Tetra(4-pirirdil)-21H,23H-porfina (SINGH *et al.*, 2015a).

ZHANG & ZHAO (2017) avaliaram o desempenho de um sal de amônio (brometo de tetradecil trimetilamônio - TTAB) e uma amina (octadecilamina - OCT) na inibição de corrosão de aço carbono em solução de NaCl 3,5% na presença de H_2S e CO_2 . Para o

estudo foram empregadas técnicas de perda de massa, polarização potenciodinâmica, simulação dinâmica molecular e análise XPS (Espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios-X). Isoladamente, o TTAB mostrou melhores efeitos de inibição na corrosão que a OCT. O melhor efeito sinérgico foi alcançado com 10 mg/L de OCT e 20 mg/L de TTAB. O TTAB é um inibidor anódico e a OCT é de tipo misto. Com o aumento da concentração de TTAB, a combinação dos inibidores evoluiu do tipo misto para anódico.

Um aparato experimental composto por um *loop* e uma célula de fluxo de canal fino, que gera um fluxo altamente turbulento, foi utilizado para avaliar os efeitos hidrodinâmicos sobre a inibição da corrosão por CO₂ de amostras de aço API 5L X65, em solução de NaCl 1%, na ausência de partículas sólidas. As condições de ensaio foram 25°C, pH 5, testes com 4 dias de duração, velocidade de fluxo de 16 m/s, duas condições de O₂: menor do que 30 ppb e menor do que 2 ppb; e três diferentes condições de um inibidor orgânico: 0 ppm, 72 ppm e 720 ppm. Para a avaliação da corrosão foram utilizadas medidas eletroquímicas, de perda de massa e análise de superfície. A menor concentração de inibidor, 72 ppm, foi suficiente pra reduzir a taxa de corrosão a valores menores do que 0,4 mm/ano. Entretanto, essa concentração promoveu severa corrosão por pites, o que foi solucionado pelo aumento da concentração para 720 ppm (LI *et al.*, 2017).

Entretanto, diante do exposto, torna-se necessário explicitar que a maior parte dos produtos químicos utilizados como inibidores de corrosão são tóxicos para os organismos vivos, mesmo em pequenas concentrações. Isso inclui, por exemplo, produtos químicos utilizados em plataformas de produção offshore como inibidores e que são despejados no meio-ambiente, prejudicando a vida marinha (KALAISELVI *et al.*, 2010, SASTRI, 2011).

Motivado pelo aumento da consciência ecológica e por mudanças nas regulamentações ambientais, o estudo de inibidores ambientalmente amigáveis ganhou destaque nas últimas décadas, tornando a química verde um dos focos da indústria, com o objetivo de implementar o uso de componentes de baixo custo, eficazes e com pouco ou nenhum impacto ambiental (SINGH *et al.*, 2015b, GHAREBA & OMANOVIC, 2010, MARTINOD *et al.*, 2009).

3.3.1. Inibidores ambientalmente amigáveis

Um produto químico é classificado como sendo ambientalmente amigável de acordo com três critérios: a toxicidade, a bioacumulação e a biodegradação (MARTINOD *et al.*, 2009). A toxicidade deve ser medida tanto como CL₅₀ (concentração letal a 50% da população) quanto como CE₅₀ (concentração efetiva da substância química necessária para afetar negativamente 50% da população). A bioacumulação é um teste que envolve a medida do coeficiente de partição (concentração em octanol dividida pela concentração em água) do composto químico. Maiores valores de coeficientes de partição indicam maior bioacumulação. E a biodegradação é uma medida da duração que um produto químico vai persistir no ambiente (SASTRI, 2011).

Apesar da necessidade de regulamentação, não estão disponíveis diretrizes universais sobre o uso e descarga de inibidores de corrosão (SASTRI, 2011). Há, entretanto, regulamentações que envolvem alguns países signatários. A Comissão OSPAR, por exemplo, é responsável pela proteção e conservação da região norte oriental do Oceano Atlântico e de seus recursos. A Convenção OSPAR (Convenção para a Proteção do Meio Marinho da região Norte-Oriental do Atlântico) foi assinada em 1992 por membros das Comissões de Oslo e Paris (PARCOM). São signatários dessa Convenção os seguintes países: Bélgica, Dinamarca, Finlândia, França, Alemanha, Islândia, Irlanda, Países Baixos, Noruega, Portugal, Espanha, Suécia, Reino Unido, Luxemburgo e Suíça (OSPAR, 2007).

Uma das áreas de trabalho da Comissão é relacionada a substâncias perigosas. No anexo 1 da Convenção o termo “Melhor Prática Ambiental” (“*Best environmental practice*”) é definido como a aplicação da combinação mais apropriada das medidas e estratégias de controle ambiental. Um dos itens a serem considerados para tal é a diminuição do uso de substâncias ou produtos tóxicos ou que gerem resíduos perigosos (OSPAR, 2007).

Em relação a diretrizes regionais, o Reino Unido possui o plano de notificação de substâncias químicas utilizadas em sistemas *offshore* (*The Offshore Chemical Notification Scheme - OCNS*) que se aplica aos produtos químicos utilizados na prospecção, exploração e processamento *offshore* no Reino Unido. O órgão do Reino Unido responsável é o Departamento de Energia e Mudanças Climáticas, que utiliza

informações científicas do Cefas (*The Centre for Environment, Fisheries and Aquaculture Science - UK*). Além disso, o OCNS utiliza um plano desenvolvido pela OSPAR que classifica os produtos químicos de acordo com o coeficiente de periculosidade (*Hazard Quotient - HQ*). Para o cálculo desse coeficiente são utilizados dados de toxicidade, biodegradabilidade e bioacumulação. O coeficiente é calculado a partir da divisão dos valores da concentração em que há um efeito previsto e da concentração em que não há efeito causado pela substância. As substâncias podem ser então classificadas nas cores ouro, prata, branco, azul, laranja e roxo de acordo com o valor do coeficiente e o consequente nível de periculosidade, sendo ouro a que oferece menor periculosidade. Algumas substâncias utilizadas para fins específicos não estão contempladas nessa classificação, sendo classificadas de acordo com sua toxicidade em um ranking de letras (A-E), onde A é a classificação de menor periculosidade (CEFAS, 2015).

Outro exemplo de regulamentação é o utilizado pelas autoridades de Segurança do Petróleo na Noruega que classifica os produtos químicos em quatro cores de acordo com sua periculosidade. São elas (PETROLEUM SAFETY AUTHORITY NORWAY, 2011):

- Categoria preta (*Black category*)

Englobam as substâncias consideradas mais perigosas. Essas substâncias podem estar relacionadas em uma listagem da OSPAR ou em uma listagem prioritária das autoridades norueguesas (Storting White Paper nº 21). Além disso, também podem ser incluídas nessa categoria substâncias que tenham suas propriedades eco-toxicológicas avaliadas (biodegradabilidade, potencial de bioacumulação e toxicidade) e, então, classificadas como de alta periculosidade:

- Substâncias com biodegradabilidade BOD₂₈ menor do que 20% e potencial de bioacumulação log P_{ow} maior ou igual a 5.
- Substâncias com BOD₂₈ menor do que 20% e CL₅₀ ou CE₅₀ menor ou igual a 10 mg / L.
- Substâncias prejudiciais de forma mutagênica ou reprodutiva.

- Categoria Vermelha (*Red category*)

As substâncias nessa categoria devem ser substituídas. Englobam substâncias que possuem as seguintes propriedades eco-toxicológicas:

- Substâncias não-orgânicas altamente tóxicas, com CL₅₀ ou CE₅₀ menor ou igual a 1 mg/L;
- Substâncias orgânicas com biodegradabilidade BOD₂₈ menor do que 20%;
- Substâncias orgânicas ou compostas que estejam englobados em pelo menos dois dentre as três propriedades:
 - Biodegradabilidade: BOD₂₈ menor do que 60%;
 - Potencial de bioacumulação: log P_{ow} maior ou igual a 3 e peso molecular menor do que 700;
 - Toxicidade: CL₅₀ ou CE₅₀ menor ou igual a 10 mg /L.

- Categoria Amarela (*Yellow category*)

Englobam substâncias que não possuem propriedades eco-toxicológicas classificadas como preta ou vermelha e que também não estão presentes na lista PLONOR da OSPAR (substâncias com categoria verde).

- Categoria Verde (*Green category*)

São substâncias ambientalmente amigáveis que estão relacionadas na lista PLONOR da OSPAR ou no apêndice IV da listagem REACH da Agência Europeia de Produtos Químicos (ECHA) (PETROLEUM SAFETY AUTHORITY NORWAY, 2011).

Muitos estudos foram realizados com o objetivo de testar inibidores de corrosão ambientalmente amigáveis. ABD EL-LATEEF *et al.* (2012) estudaram a inibição da corrosão de aço carbono em solução de NaCl 1% saturada com CO₂ por um sal de sódio de um ácido graxo atuando como um surfactante aniônico. O inibidor foi sintetizado com base no óleo de girassol e foi caracterizado pelos autores como sendo um inibidor verde. A avaliação da influência do inibidor foi realizada a partir da utilização de técnicas de perda de massa, polarização potenciodinâmica, resistência de polarização linear e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, além de medidas de tensão superficial e interfacial. Dois parâmetros importantes avaliados foram a concentração do inibidor, que variou de 10 a 100 ppm, e a temperatura do ensaio, que variou de 20-50°C. A partir dos resultados, concluiu-se que a eficiência de inibição aumentou com

concentração do inibidor (de 80,9% com 10 ppm para 99,16% para 100 ppm, em ensaios de perda de massa a 50°C). A Figura 3.4 mostra as curvas provenientes do ensaio de resistência de polarização linear com diferentes concentrações a 50°C. Pode-se verificar que a taxa de corrosão foi próxima a 0,02 mm/ano com a utilização de 100 ppm, obtendo-se uma eficiência de inibição de 99,44%, bastante semelhante à eficiência encontrada no ensaio de perda de massa. Entretanto, diferentemente do que ocorre em geral, a eficiência de inibição também aumentou com a temperatura na faixa estudada. Este comportamento foi atribuído, pelos autores, ao fato do tipo de adsorção da molécula de inibidor na superfície do aço ser quimiossorção, o que provoca um aumento da força de adsorção em maiores temperaturas.

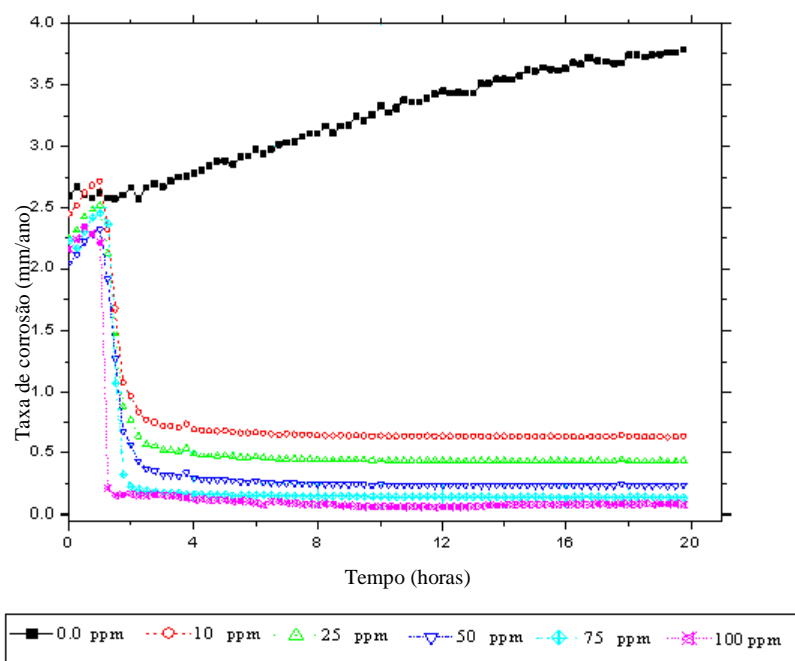


Figura 3.4: Curvas provenientes de ensaio de resistência de polarização linear do aço carbono em solução de NaCl 1% saturada com CO₂ com diferentes concentrações de inibidor a 50°C durante 20 horas de ensaio. Gráfico modificado de ABD EL-LATEEF *et al.* (2012).

NAM *et al.* (2013) avaliaram a influência do Ácido 4-carboxi-fenilborônico na inibição da corrosão generalizada e localizada do aço em soluções de NaCl 0,01 mol/L contendo CO₂. A solução foi borbulhada com CO₂ por uma hora antes dos ensaios, sendo o borbulhamento mantido durante todo o tempo de ensaio, que foi de 12 horas. Além

disso, os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e com valor de pH próximo a 4. Foram utilizadas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, perfilometria e espectroscopia fotoeletrônica de Raio X para avaliar a relação entre o comportamento eletroquímico e as propriedades de superfície, incluindo o filme formado. Os autores relataram que a densidade de corrente foi reduzida com a adição do inibidor por causa da formação de um filme orgânico-inorgânico protetor na superfície do aço. Além disso, verificaram que o valor do potencial de corrosão tornou-se mais positivo com a adição do inibidor, sugerindo que a substância atua como um inibidor anódico. Foi observado também que a eficiência de inibição aumentou com o aumento da concentração do inibidor, obtendo-se uma eficiência de 95,36% com 2,41 mM do ácido.

A hidroxietilcelulose (HEC) foi avaliada como um inibidor ambientalmente amigável para a corrosão do aço carbono 1018 em solução de NaCl 3,5%. Foram utilizadas técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica, modulação de frequência eletroquímica e espectroscopia de impedância eletroquímica, além das técnicas de análise de superfície de microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raios-X, sendo essas com o objetivo de caracterizar o filme formado na superfície do metal. As curvas de polarização mostraram que o valor do potencial de corrosão não foi alterado significativamente com a adição do inibidor, caracterizando a atuação do inibidor como do tipo misto. Além disso, verificaram que eficiência de inibição aumentou com o aumento da concentração, mas diminuiu com o aumento da temperatura na faixa estudada (298, 308, 318, 328K). A maior eficiência foi obtida com 0,5 mM de inibidor (95,5%) em 298K. Mantendo-se a mesma concentração, mas elevando-se a temperatura para 328K a eficiência de inibição foi reduzida a apenas 44,2% (EL-HADDAD, 2014).

ZHANG *et al.* (2015a) investigaram o efeito sinérgico da combinação de ácido poliaspártico (PSAP), ácido poliepoxisuccínico (PESA), poliéter poliamino metilenofosfonato (PAPEMP), gluconato de sódio (Glu) e Zn^{2+} sobre a corrosão do aço carbono em água. Essa combinação foi reportada como tendo resultado em um inibidor ambientalmente amigável para essas condições. O estudo foi realizado a partir de técnicas de perda de massa, impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica, microscopia de força atômica e espectroscopia fotoeletrônica de raio X. A maior eficiência de inibição encontrada foi de 99 % com uma dosagem de 32 mg L⁻¹ de inibidor.

A capacidade de inibição da corrosão promovida pelo efeito sinérgico de dois compostos: sulfadoxina e pirimetamina (S&P), foi investigada e comparada com um inibidor comercial utilizado na indústria do petróleo (S-Ind) (NGOBIRI *et al.*, 2015). Os dois compostos estudados são utilizados amplamente como medicamentos e apresentam em sua estrutura átomos de enxofre, nitrogênio, cloro e anéis aromáticos. O inibidor S&P resultou em uma eficiência de inibição ligeiramente maior, enquanto que o S-Ind forneceu uma proteção mais estável.

ZHANG *et al.* (2015b) verificaram a influência do tempo de pré-corrosão na inibição da corrosão em aço baixa liga proporcionada por um inibidor ambientalmente amigável sintetizado a base de imidazolina. A solução utilizada foi NaCl 3% saturada com CO₂ a 60°C. Para o estudo foram empregadas técnicas de perda de massa, curvas de polarização, impedância eletroquímica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X e profilômetro. Nas amostras sem pré-corrosão, o inibidor teve uma eficiência de inibição de 98,7% com $2,4390 \times 10^{-5}$ mol/L. Com essa mesma concentração de inibidor, para amostras pré-corroídas por 2 h, 24 h e 48 h, as eficiências de inibição foram de 96,4%, 81,5%, 84,8%, respectivamente. Além disso, a pré-corrosão levou à ocorrência de corrosão localizada significativa nas amostras pré-corroídas após 96 h de imersão e com adição de com $1,2195 \times 10^{-5}$ mol/L de inibidor. No caso dessa concentração, as eficiências de inibição foram de 71,9%, 4,8% e 19,1% para amostras pré-corroídas por 2 h, 24 h e 48 h, respectivamente. Os autores atribuíram essa diferença na eficiência de inibição com o tempo de pré-corrosão aos diferentes produtos de corrosão formados e ao aumento da área de superfície após a pré-corrosão, que teve um efeito negativo sobre o desempenho do inibidor.

O desempenho de um derivado de imidazolina e da l-cisteína como inibidores de corrosão do aço em solução salina saturada com CO₂, foi avaliado por ZHANG *et al.* (2016), utilizando para tal técnicas de polarização potenciodinâmica, impedância eletroquímica, perda de massa, ângulo de contato e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X. Embora os resultados tenham mostrado uma eficiência de inibição baixa quando apenas o derivado de imidazolina foi empregado, o uso dos dois compostos proporcionou um efeito sinérgico que levou a uma proteção eficiente do aço. Segundo os autores, houve a formação de uma película inibidora compacta na superfície metálica pela adsorção inicial da l-cisteína, seguida pela adsorção do derivado de imidazolina.

USMAN *et al.* (2017) estudaram o efeito do ácido tânico, com e sem a adição de KI, na inibição da corrosão do aço API 5L X60 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO₂. Para a avaliação, foram empregadas técnicas de resistência de polarização linear e impedância eletroquímica, além de técnicas de caracterização da superfície, como microscopia eletrônica de varredura (SEM), a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X e a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. Os autores mostraram que o ácido tânico diminuiu a corrosão no aço estudado de forma moderada, com a eficiência da inibição aumentando com a elevação da concentração até 500 ppm, quando se deu início a uma queda na eficiência. Entretanto, as melhores eficiências foram alcançadas com a adição de KI. O efeito sinérgico proporcionou uma eficiência de inibição de cerca de 90% em tempo de imersão até 24 h.

Um composto a base de imidazolina foi avaliado como inibidor de corrosão ambientalmente amigável dos aços X70 e Q235 em solução de NaCl 3% saturada com CO₂ a 313 K e 333 K, utilizando técnicas de polarização potenciodinâmica, impedância eletroquímica e perda de massa. Os resultados mostraram que a eficiência de inibição aumentou com a elevação da concentração do inibidor e, ligeiramente, com o aumento da temperatura. O aço Q235 apresentou maior eficiência de inibição e capacidade superior de adsorção por causa da maior quantidade e distribuição mais homogênea de carbeto. As maiores eficiências de inibição obtidas foram 97,8% e 98,6% para os aços X70 e Q235, respectivamente, com a adição de $4,8780 \times 10^{-5}$ mol/L de inibidor a 333K (ZHANG *et al.*, 2017).

3.3.1.1. Inibidores naturais

Além de um inibidor poder ser ambientalmente amigável, esse também pode ser proveniente de fontes naturais. Desde a década de 1990, muitos trabalhos têm sido relacionados com a avaliação de compostos naturais como inibidores de corrosão, sendo que alguns aminoácidos, vitaminas, extratos de plantas (sementes, folhas, cascas, frutos e raízes) e polímeros naturais solúveis já foram testados em diversos meios (BELLO *et al.*, 2010; SHARMILA *et al.*, 2010, VALEK & MARTINEZ, 2007, ROCHA *et al.*, 2010).

A maioria dos trabalhos que avalia inibidores naturais para a corrosão do aço carbono é conduzida em meio contendo soluções ácidas, principalmente ácidos clorídrico ou sulfúrico. Podem ser citados os estudos de inibidores a partir de extratos de Camomila (*Chamaemelum mixtum L.*), halfabar (*Cymbopogon proximus*), cominho preto (*Nigella sativa L.*) e feijão kidney (*Phaseolus vulgaris L.*) (ABDEL-GABER *et al.*, 2006), folhas de oliveira (EL-ETRE, 2007), raízes de zallouh (*Férula hermonis*) (EL-ETRE, 2008), pimenta preta (RAJA & SETHURAMAN, 2008), folhas e sementes da planta *Phyllanthus amarus* (OKAFOR *et al.*, 2008), cascas de laranja, manga, maracujá e caju (ROCHA, 2009), sementes de noz-vômica (*Strychnos nux-vomica*) (RAJA & SETHURAMAN, 2009), manjerição (*Ocimum gratissimum*) (EDDY *et al.*, 2010), sementes de goiaba (KUMAR *et al.*, 2011), caules da planta trepadeira *Tinospora crispa* (HUSSIN *et al.*, 2016), folhas, cascas e raízes de planta *Nauclea latifolia* (UWAH *et al.*, 2013), goma arábica (BENTRAH *et al.*, 2013), flores de calêndula (MOURYA, 2014), cascas de melancia (ODEWUNMI *et al.*, 2015) e cascas de banana (JI *et al.*, 2015).

Embora não seja a maioria, há alguns trabalhos avaliam a influência de inibidores naturais na corrosão do aço carbono em meios contendo íons cloreto. EL-ETRE & ABDALLAH (2000), estudaram o efeito do mel como inibidor de corrosão do aço-carbono em solução aquosa contendo 129.200 ppm de Cl⁻. Para o estudo foram realizados ensaios de perda de massa e de polarização anódica e catódica. Observou-se que o percentual de eficiência de inibição (EI%) aumentou com o incremento da concentração e diminuiu com o tempo de imersão. Foi encontrada uma eficiência de inibição de 86,8% utilizando-se 400 ppm do extrato.

SATHIYANATHAN *et al.*, (2005) testaram extratos provenientes de folhas da planta *Ricinus communis* como inibidores da corrosão do aço-carbono em solução

contendo 100 ppm de NaCl. Para a análise foram utilizadas técnicas de perda de massa e eletroquímicas de polarização e impedância. A eficiência determinada pela perda de massa foi de 84%, na presença de 300 ppm do extrato, e a polarização indicou que ele atua como um inibidor anódico.

Extrato aquoso de açafrão em pó (*Curcuma longa L.*), cujo componente principal é a curcumina, foi utilizado visando controlar a corrosão do aço-carbono imerso em meio aquoso contendo 60 ppm de Cl^- . Além disso, também foram verificados os efeitos da adição de íons Zn^{2+} na solução, do tempo de imersão, do pH e da adição de Na_2SO_4 . Para 4 mL do extrato e pH neutro, as EI% foram 60%, 45%, 40% e 36% para 1, 3, 5 e 7 dias de imersão, respectivamente, mostrando que quanto maior o tempo de imersão, menor a eficiência de inibição. Com a adição de 10 ppm de cátions zinco, as eficiências encontradas foram maiores: 88%, 84%, 80% e 78% para 1, 3, 5 e 7 dias de imersão, respectivamente. Comparando-se os valores de pH, com 4 mL de extrato e 3 dias de imersão, as eficiências de inibição obtidas foram: 83%, 62%, 53%, 45%, 82%, 87% e 89%, para valores de pH iguais a 1, 3, 5, 7, 8, 10 e 12, respectivamente, mostrando que a EI% é menor em pH neutro. A adição de 250 ppm de Na_2SO_4 aumentou a EI% de 45% para 72%, em meio neutro com 4 mL de extrato e de 84% para 97% em meio neutro com a adição de 10 ppm de Zn^{2+} (RAJENDRAN *et al.*, 2005).

TORRES (2007) estudou extratos aquosos de coentro e borra de café como inibidores de corrosão do aço-carbono 1020 em meio contendo 70.000 ppm NaCl e em meio de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} . Os extratos foram obtidos a partir de dois diferentes métodos de extração: decocção e infusão. Os resultados de perda de massa em meio de HCl, na presença de 400 ppm dos extratos de borra de café e de coentro obtidos por decocção, mostraram uma eficiência de 97% e 95%, respectivamente, para 24 horas de imersão. No extrato de borra de café houve uma diminuição da eficiência após 72 horas de imersão (EI% = 80%), mostrando que a estabilidade do filme pode ser comprometida com o tempo. É importante destacar que foram encontrados melhores resultados em praticamente todos os ensaios quando os extratos obtidos pelo método de decocção foram utilizados.

BADIEA & MOHANA (2009) estudaram os efeitos de extratos de folhas de rabanete (*Raphanus sativus*) e cominho preto (*Cuminum cyminum*) como inibidores de corrosão do aço-carbono em água industrial contendo 65156 ppm Cl^- , 950 ppm Ca^{2+} , 650

ppm SO_4^{2-} , 450 ppm Mg^{2+} , 61 ppm HCO_3^- e 18654 ppm Na^+ , em pH igual a 6,9 e utilizando uma faixa de temperatura de 30 a 80°C e uma faixa de velocidade de 1,44-2,02 m/s. A avaliação foi realizada a partir de técnicas de polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica e perda de massa. Verificou-se que a eficiência de inibição se tornou maior com o aumento da concentração (até um valor crítico) e da velocidade, mas diminuiu ligeiramente com o aumento da temperatura nas faixas estudadas. As curvas de polarização indicaram que ambos os extratos atuaram como inibidores anódicos, sendo que o cominho preto obteve melhores eficiências do que o rabanete: 78,58% e 74,04% com 1,5 g L⁻¹ de cominho e 3,88 g L⁻¹ de rabanete, respectivamente.

Extratos de folhas do repolho roxo foram estudados por CARVALHO *et al.* (2010), obtendo-se uma eficiência de inibição à corrosão do aço-carbono 1020 na faixa de 70,6 %, em meio contendo NaCl 3% (p/v) na presença de 0,7% em volume de extrato. O mesmo extrato foi estudado por ANDRADE *et al.*, (2011) em soluções com diferentes concentrações de íons cloreto (100 ppm, 500 ppm e 1000 ppm) e com 0,7% (v/v) do extrato, apresentando um razoável comportamento inibitivo sobre a corrosão no aço-carbono nessas condições.

RIVERA-GRAU *et al.* (2012a) utilizaram o óleo de coco para modificar um inibidor comercial, a hidroxietil-imidazolina, e compararam-no com o inibidor comercial puro na corrosão do aço-carbono em solução de NaCl 3%, a 50°C, e na presença de CO₂. Os experimentos foram analisados por meio de polarização potenciodinâmica, resistência de polarização linear, espectroscopia de impedância eletroquímica e medidas de ruído eletroquímico. Os resultados mostraram que, embora o inibidor comercial apresente uma eficiência maior, o inibidor modificado obteve boa eficiência de inibição, igual a 85%, utilizando-se apenas 20 ppm deste inibidor. Os autores também estudaram o inibidor modificado para o aço-carbono, em meio de NaCl 3% contendo também H₂S, além de CO₂, à 50°C. Nesse estudo foi obtida uma eficiência de 97% utilizando-se 20 ppm do inibidor modificado (RIVERA-GRAU *et al.*, 2012b).

O extrato de bagaço de uva foi estudado como inibidor da corrosão do aço carbono em soluções contendo 1050 ppm de cloreto, 450 ppm de íon cálcio e 160 ppm de íon bicarbonato e com pH 7,5. Para a avaliação foram utilizadas técnicas de polarização com levantamento de curvas anódicas e catódicas e de impedância eletroquímica, além de

medidas de perda de massa. O trabalho também avaliou a influência do extrato na corrosão do aço carbono em solução de HCl 1 mol L⁻¹, obtendo melhores resultados nesse meio (eficiência próxima a 97% após 24 horas de imersão, com uma concentração de 2% do extrato) do que em solução contendo íons cloreto. Em meio de íons cloreto, o extrato concentrado de bagaço de uva apresentou uma eficiência de inibição igual a 75%, nos ensaios de perda de massa após 72 horas de imersão (ROCHA, 2013).

SINGH *et al.* (2015b) avaliaram a inibição da corrosão do aço J55 com a utilização de extrato de *Ginkgo biloba* em solução de NaCl 3,5% saturada com CO₂. As técnicas utilizadas foram: espectroscopia de massa, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica, medidas de ângulo de contato e microscopia eletrônica de varredura. Verificou-se que a eficiência de inibição aumentou com o aumento da concentração do extrato, atingindo 97% com 1000 ppm de inibidor. A inibição ocorreu devido à formação de um filme protetor na superfície do metal visualizado a partir das técnicas de medidas de ângulo de contato e microscopia eletrônica de varredura. Além disso, as curvas de polarização mostraram que o extrato atua como um inibidor misto, predominantemente catódico.

3.4. Testes com borbulhamento de CO₂

O teste com borbulhamento de CO₂ é um método bastante utilizado para a avaliação de inibidores de corrosão aplicados em oleodutos dos campos de petróleo (ANDREEV *et al.*, 2013). FANG *et al.* (2006) avaliaram o efeito da concentração de cloreto (3%, 10%, 20% e 25%) na corrosão generalizada do aço carbono 1018 e verificaram que quanto menor a concentração de cloreto maior a taxa de corrosão, dentro da faixa estudada. Além disso, soluções de NaCl 3,5% são utilizadas por diversos autores para estudar a influência de fatores como pH, temperatura e presença de inibidores na corrosão de aços carbono (PESSU *et al.*, 2015, SINGH *et al.*, 2015a, EL-HADDAD, 2014, SINGH *et al.*, 2015b).

Os testes com CO₂ podem ser realizados em condições estáticas ou em condições de fluxo. Dentre os aparatos para estudar sistemas com cisalhamento, pode-se mencionar o eletrodo cilíndrico rotatório (ECR). O ECR é um eletrodo muito conveniente para estudos de fluxo controlado e ideal para estudar processos de corrosão em fluxo turbulento, pois a taxa de corrosão é frequentemente regida pela taxa de transporte de massa. O processo de corrosão pode ser monitorado por medidas de perda de massa, por resistência de polarização linear ou impedância eletroquímica. (WALSH *et al.*, 2017). A caracterização do regime do fluxo é dada pelo número de Reynolds, adimensional, cuja equação é apresentada abaixo:

$$Re = \frac{dU}{\nu} \quad (3.15)$$

onde **d** é o diâmetro do cilindro, em m; **U** é a velocidade superficial, em m/s; e **ν** é a viscosidade cinemática, em m²/s.

A velocidade superficial, **U**, é dada pela Equação 3.16:

$$U = \omega \pi d = \frac{c}{60} \pi d \quad (3.16)$$

onde **ω** é a velocidade angular de rotação do eletrodo, em rad/s; **d** é o diâmetro do cilindro, em m; e **c** é a velocidade de rotação do eletrodo, em rpm.

A tensão de cisalhamento para o ECR pode ser calculada pela Equação 3.17 (SILVERMAN, 1984):

$$\tau_{ECR} = 0,079 Re^{-0,30} \rho \omega^2 r^2 \quad (3.17)$$

onde τ_{ECR} é a tensão de cisalhamento na superfície do cilindro, em N/m²; **Re** é o número de Reynolds, ρ é a massa específica da solução, em kg/m³; ω é a velocidade angular, em rad/s; e **r** é o raio do cilindro, em m.

Diversos trabalhos têm utilizado esse sistema para medidas eletroquímicas visando o estudo da corrosão em condições de fluxo. IGE *et al.* (2013) investigaram o desempenho de um inibidor de corrosão por CO₂ em ambientes de corrosão induzida por fluxo e corrosão-erosão, a 45 °C. Para tal, foram utilizadas amostras de aço carbono API 5L X65, um eletrodo cilíndrico rotatório (para baixas taxas de cisalhamento) e um jato de impingimento (para altas taxas de cisalhamento). O inibidor foi introduzido em diversas concentrações: 0, 25, 50, 75 e 100 ppm e, em alguns experimentos, foram adicionados 500 mg/L de areia, para a avaliação da corrosão-erosão. As velocidades utilizadas foram de 1000, 3000 e 5000 rpm no eletrodo rotatório e 5, 10 e 15m/s no jato de impingimento. O trabalho foi desenvolvido a partir de medidas de polarização linear e microscopia eletrônica de varredura e os resultados mostraram que a adição de inibidores diminuiu significativamente a taxa de corrosão, sendo que essa medida foi maior no jato de impingimento do que a obtida no eletrodo rotatório. A adição de areia aumentou a taxa de corrosão no sistema de jato de impingimento, mas teve poucos efeitos no eletrodo rotatório, por conta da diferença na geometria das amostras. Os autores também mostraram que as tensões de cisalhamento estavam linearmente relacionadas às taxas de corrosão na presença de inibidor, em sistemas com e sem partículas de areia. Entretanto, em condições sem inibidor, a relação deixou de ser linear e passou a ser logarítmica. Isso ocorreu devido aos diferentes fenômenos de transferência que podem estar envolvidos: controle por transferência de massa ou por difusão.

O efeito de diferentes valores de temperatura, velocidade de rotação, concentração de ácido acético e pH na corrosão por CO₂ do aço carbono em solução de NaCl 3,5% foi avaliado por meio de técnicas de perda de massa e polarização potenciodinâmica, estudos microscópicos e de superfície e análises matemáticas e estatísticas. Foram estudados dois cenários principais: sem a formação de filme protetor, com variação de temperatura (40,

50 e 60 °C), pH (3, 4 e 5), concentração de ácido acético (1000, 2000 e 3000 ppm) e velocidade de rotação (1000, 1250 e 1500 rpm); e com a formação de filme (FeCO_3), na ausência de ácido acético e variando a temperatura (65, 70 e 75 °C), o pH (7,5, 8 e 8,5) e a velocidades de rotação (1000, 1250 e 1500 rpm). Os resultados mostraram que as taxas de corrosão aumentaram com o incremento da temperatura, da concentração de ácido acético e da velocidade de rotação e diminuíram com a elevação do pH da solução (YARO *et al.*, 2015).

OLVERA-MARTÍNEZ *et al.*, (2015) desenvolveram um estudo visando avaliar a influência do fluxo e de um inibidor no processo de corrosão por CO_2 em solução de NaCl 3% e 5%, à 20°C e à 60°C. Foram utilizadas amostras cilíndricas de aço API 5L X52 e um eletrodo cilíndrico rotatório, cujas velocidades de rotação empregadas foram: 0, 100, 1000, 3000 e 5000 rpm. O inibidor utilizado foi o 2-Mercaptobenzimidazol, uma molécula orgânica que atua formando um filme na superfície, adicionado em cinco diferentes concentrações: 0, 5, 10, 25 e 40 ppm. Os resultados mostraram que o procedimento catódico global sofre influência de dois processos, um dependente do fluxo, associado à difusão de H^+ ; e um independente do fluxo, relacionado à reação de hidratação do H_2CO_3 . Além disso, há uma relação linear entre a densidade de corrente limite e a taxa de rotação do ECR elevada a 0,7. Em relação à reação anódica, o estudo mostrou que esta é praticamente independente do fluxo, indicando que o processo de oxidação é predominantemente controlado pela ativação. Em relação ao efeito da temperatura, os autores verificaram que o i_{corr} foi independente do fluxo à 20°C, mas dependente à 60°C. Considerando o inibidor, para uma dada concentração, seu desempenho é dependente das condições de fluxo turbulentas, sendo isso devido ao incremento na difusão das moléculas inibidoras. Para uma mesma condição de fluxo, a eficiência de inibição aumenta com a elevação da concentração do inibidor. No entanto, a partir de uma dada concentração, não há ganho prático em se aumentar a quantidade de inibidor.

4 . Materiais e Métodos

4.1. Resumo da Dinâmica de Experimentos

Os experimentos foram divididos em ensaios em sistemas estáticos e com fluxo, sendo este possibilitado pela utilização de um eletrodo cilíndrico rotatório (ECR). Considerando os ensaios estáticos, a primeira condição utilizada foi com pH de aproximadamente 3,9, duração de 24 horas e sem filme de carbonato de ferro formado previamente na superfície. O objetivo dessa primeira condição foi avaliar as 8 misturas de inibidores e verificar a influência das mesmas na corrosão generalizada e localizada. Após os resultados, foram escolhidas 3 misturas: a mais eficiente, a menos eficiente e uma com eficiência intermediária, para avaliação do efeito do pH na taxa de corrosão.

Continuando a análise em sistema estático e de modo a considerar a influência do tempo de ensaio na corrosão do material, experimentos com duração de 72 horas foram realizados utilizando as oito misturas. A partir dos resultados foi encontrada a mistura mais eficiente após o tempo de ensaio mais longo. Visando avaliar a influência do filme de carbonato de ferro previamente formado na superfície dos corpos de prova, foram realizados ensaios adicionando-se a referida mistura.

Uma segunda abordagem foi realizada com a utilização do eletrodo cilíndrico rotatório para investigar o efeito do fluxo na corrosão do material, mantendo as condições utilizadas nos ensaios estáticos de temperatura, pH e tempo de ensaio. As oito misturas foram testadas e a velocidade de 1000 rpm foi utilizada para a avaliação da eficiência de inibição. Com o objetivo de verificar a influência do filme de carbonato de ferro previamente formado, ensaios foram realizados adicionando-se a mistura mais eficiente obtida nos resultados dos ensaios sem filme. A Figura 4.1 e a Figura 4.2 ilustram a dinâmica de ensaios realizada.

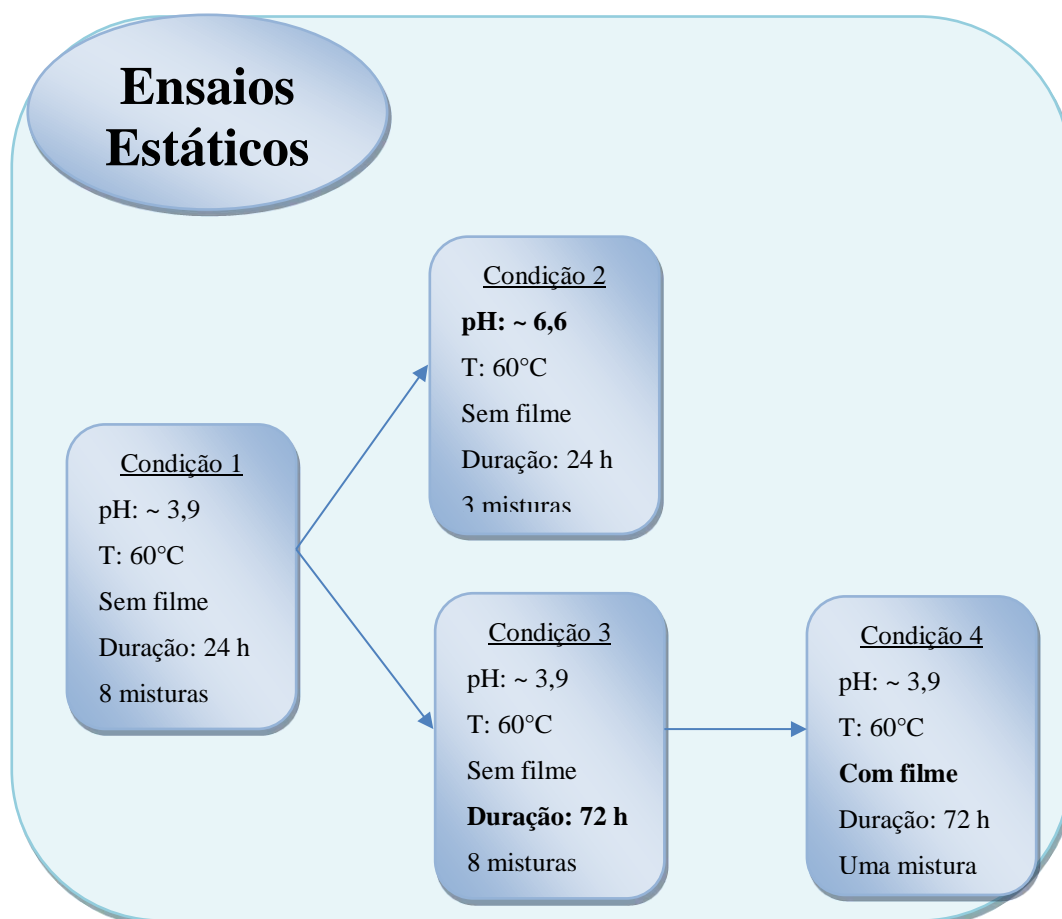


Figura 4.1: Esquema da dinâmica dos ensaios estáticos realizados.

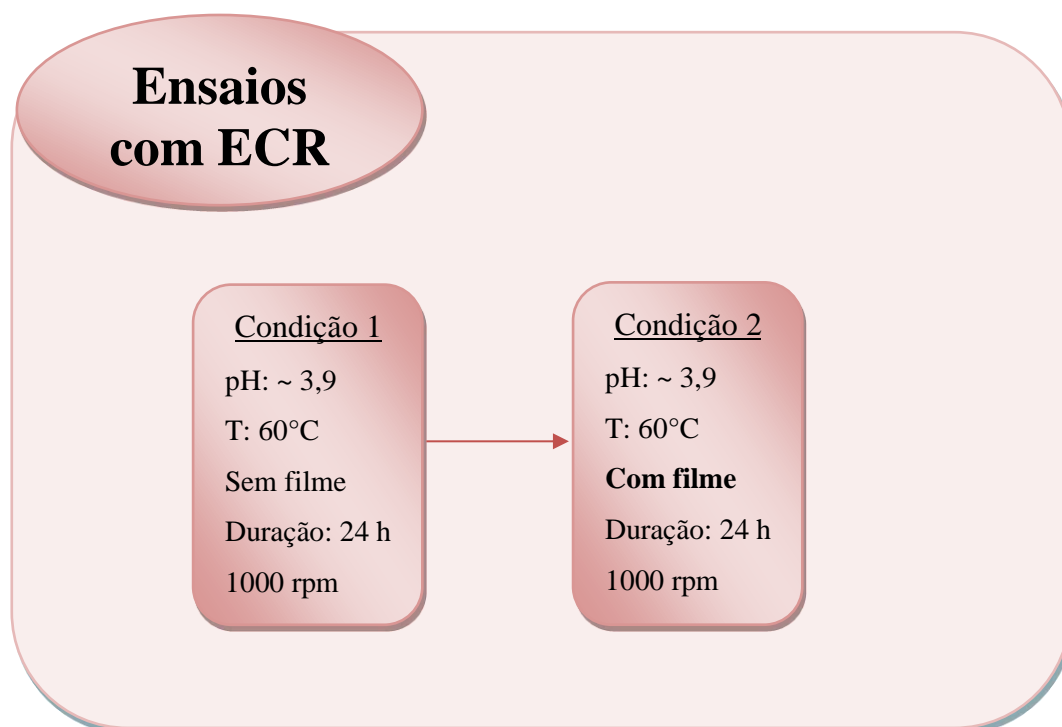


Figura 4.2: Esquema da dinâmica dos ensaios com ECR realizados.

4.2. Materiais e preparação dos corpos de prova

4.2.1. Sistemas estáticos

Para as análises eletroquímicas foram utilizadas amostras com dimensões 10 x 10 x 5 mm e para as análises de perda de massa, amostras com dimensões 7 x 7 x 5 mm; obtidas a partir de uma chapa de aço carbono API 5L X65 com a composição mostrada na Tabela 4.1. Essa composição está de acordo com a norma do referido aço (API 5L, 2007).

Tabela 4.1: Composição química do aço API 5L X65 utilizado nos ensaios estáticos.

Elemento químico	C	Si	P	S	Mo	Ni	Nb	V	Mn	Cr	Cu	Ti
(% em peso)	0,11	0,14	0,011	0,002	0,17	0,08	0,024	0,09	1,36	0,12	0,07	<0,01

De modo a preparar as amostras para os ensaios eletroquímicos, foram soldados fios na parte de trás de cada uma, a fim de promover o contato elétrico entre o metal e o potenciostato. Em seguida, as amostras foram embutidas em resina não condutora. A área exposta foi de 1 cm² por amostra e a superfície foi lixada em papel de carbeto de silício com granulometria até 1200 *mesh*, lavada com etanol e seca em jato de ar, antes do início de cada experimento.

No caso dos ensaios de perda de massa, foram utilizadas amostras com área exposta de aproximadamente 2 cm². Antes do experimento, as superfícies também foram lixadas em papel de carbeto de silício com granulometria até 1200 *mesh*, tiveram suas medidas mensuradas para cálculo de área superficial, foram lavadas com etanol e secas em jato de ar quente para pesagem em balança analítica com precisão de 0,001g. Após o término do ensaio, as amostras foram limpas em solução de Clark, lavadas com etanol e secas em jato de ar quente antes da nova pesagem.

A Figura 4.3 apresenta uma amostra utilizada nos ensaios eletroquímicos estáticos e a Figura 4.4 exhibe imagens, obtidas com a utilização de um microscópio eletrônico de varredura, de uma amostra após o processo de preparação para a realização do ensaio.



Figura 4.3: Amostra utilizada nos ensaios eletroquímicos estáticos.

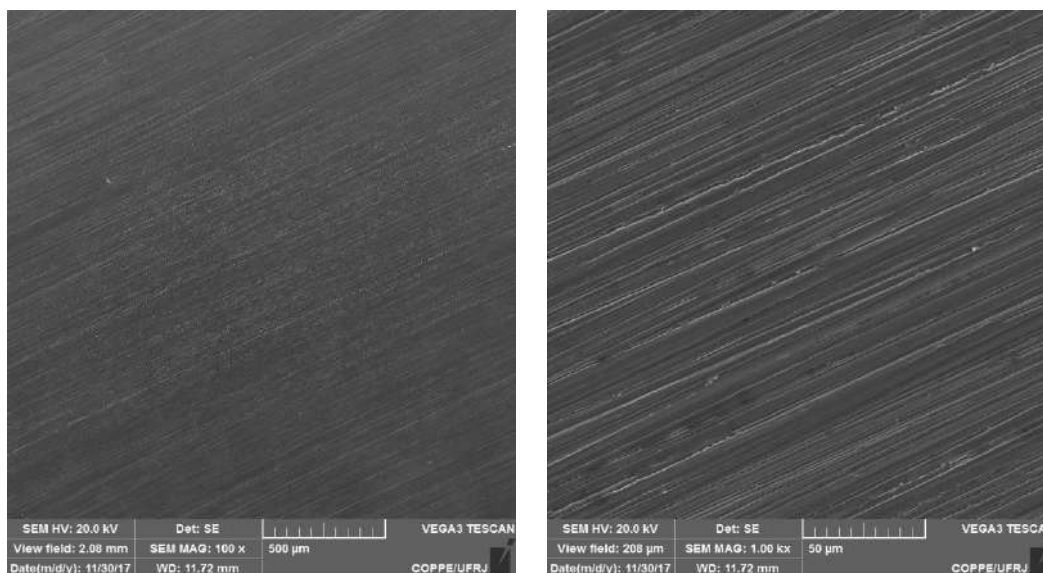


Figura 4.4: Imagens provenientes de análise em MEV de amostra após o processo de preparação para a realização do ensaio, em duas diferentes magnitudes.

4.2.2. Sistema com eletrodo cilíndrico rotatório (ECR)

Para as análises utilizando o eletrodo cilíndrico rotatório, as amostras de 1 cm de diâmetro e 1 cm de comprimento exposto, foram obtidas a partir de um tarugo de aço carbono API 5L X65 com composição apresentada na Tabela 4.2. Essa composição também está de acordo com a norma do referido aço (API 5L, 2007).

Tabela 4.2: Composição química do aço API 5L X65 utilizado nos ensaios com ECR

Elemento químico	C	Si	P	S	Mo	Ni	V	Mn	Cr	Cu
(% em peso)	0,10	0,19	0,007	0,001	0,16	0,09	0,09	1,43	0,12	0,07

Para os ensaios eletroquímicos, a amostra foi rosqueada ao equipamento do ECR e a velocidade foi ajustada para 1000 rpm. A área exposta foi de, aproximadamente, 3,14 cm² por amostra, tendo-se realizado o procedimento, já anteriormente descrito, para preparo da superfície, antes do início de cada experimento. A Figura 4.5 apresenta uma amostra utilizada.



Figura 4.5: Amostra utilizada nos ensaios com ECR.

4.3. Preparação das soluções

O eletrólito consistiu em soluções de cloreto de sódio, NaCl 3,5%, saturadas com CO₂ antes do início do experimento com o objetivo de reduzir a concentração de oxigênio, simulando condições de campo. O valor de pH após a saturação da solução foi de aproximadamente 3,7-3,8, sendo que CO₂ foi borbulhado no sistema durante os experimentos. Todos os ensaios foram conduzidos à pressão atmosférica e na temperatura de 60°C. Em relação ao pH, foram realizados testes sem ajuste de pH (~3,9) e com pH ajustado a 6,6 a partir da adição de bicarbonato de sódio.

4.4. Inibidores

Os testes com inibidores foram realizados utilizando três diferentes substâncias inibidoras (componentes A, B e C). O componente A é um derivado de éster fosfato, o componente B, um derivado de imidazolina e o componente C, um derivado de amina

quaternária. A estrutura das moléculas não pôde ser declarada, mas os componentes são todos ambientalmente aceitáveis (*The Centre for Environment, Fisheries and Aquaculture Science* – CEFAS, Reino Unido).

De modo a verificar a influência de cada componente, bem como dos sinergismos, na inibição da corrosão generalizada, um *design* experimental fatorial de dois níveis foi empregado. Sendo assim, os três componentes foram definidos em duas diferentes concentrações: baixa (*Low* – L) e alta (*High* – H); totalizando oito misturas (2^3). A Tabela 4.3 mostra as combinações resultantes dessa metodologia.

Tabela 4.3: Combinação de componentes para formar as misturas, onde L corresponde a baixa (*low*) e H, a alta concentração (*high*).

Mistura/ Componente	A	B	C
1	L	L	L
2	H	H	H
3	L	L	H
4	L	H	L
5	H	L	L
6	L	H	H
7	H	L	H
8	H	H	L

Em cada ensaio foi adicionado 10 ppm da mistura à solução. Os componentes da mistura são solúveis na temperatura utilizada. A concentração baixa (L) na mistura corresponde a 1,5% e a concentração alta (H) corresponde a dez vezes mais, 15% do componente, de modo a diferenciar as duas concentrações. A mistura de inibidor foi adicionada a cada ensaio após duas horas de pré-corrosão. A Figura 4.6 mostra a estrutura geral dos componentes, sendo os radicais R1 a R8 substituintes nas moléculas.

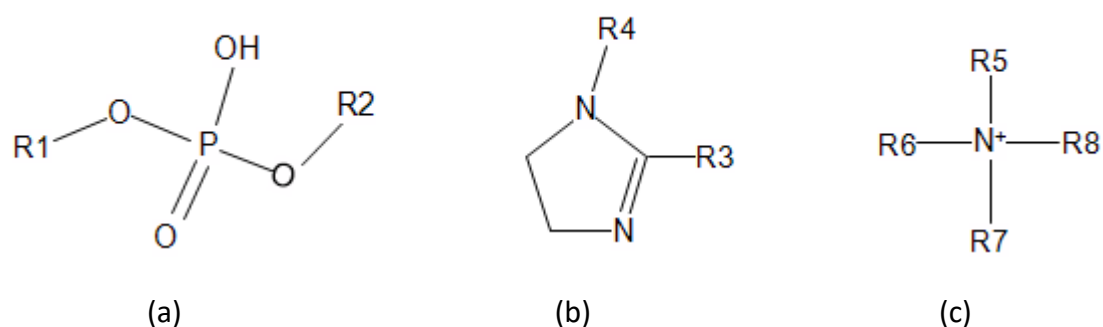


Figura 4.6: Estruturas gerais dos componentes dos inibidores de corrosão empregados: (a) derivado de éster fosfato, (b) derivado de imidazolina e (c) derivado de amina quaternária (TIU & ADVINCULA, 2015; WONG & PARK, 2009).

Além dos três componentes A, B e C, um agente redutor (mercaptoetanol (ME) a 0,5%) e um estabilizador (monoetilenoglicol (MEG) a 10%) também foram incluídos nas misturas. A parte restante da mistura foi composta de água destilada. A Tabela 4.4 mostra a matriz de mistura dos componentes.

Tabela 4.4: Composição das misturas para avaliação de inibidores

Componentes/ Misturas (ABC)	Derivado de Éster Fosfato (A)	Derivado de Imidazolina (B)	Derivado de Amina Quaternária (C)	ME	MEG	Água
1 (LLL)	1,5 %	1,5 %	1,5 %	0,5%	10%	85%
2 (HHH)	15 %	15 %	15 %	0,5%	10%	44,5%
3 (LLH)	1,5 %	1,5 %	15 %	0,5%	10%	71,5%
4 (LHL)	1,5 %	15 %	1,5 %	0,5%	10%	71,5%
5 (HLL)	15 %	1,5 %	1,5 %	0,5%	10%	71,5%
6 (LHH)	1,5 %	15 %	15 %	0,5%	10%	58%
7 (HLH)	15 %	1,5 %	15 %	0,5%	10%	58%
8 (HHL)	15 %	15 %	1,5 %	0,5%	10%	58%

4.5. Procedimento Experimental

4.5.1. Sistemas Estáticos

A primeira parte dos ensaios estáticos foi realizada na Universidade de Leeds em um sistema de testes com borbulhamento de CO₂ como mostrado na Figura 4.7. Os experimentos foram conduzidos com uma baixa velocidade de agitação para proporcionar uniformização da temperatura da solução, com cuidado para não induzir efeitos hidrodinâmicos na superfície de aço. Os ensaios foram realizados a 60°C, considerando indicações para uso dos componentes inibidores e estudos presentes na literatura, com valores de pH de 3,9 e 6,6 e a duração de 24 horas.



Figura 4.7: Esquema da célula de teste para medições eletroquímicas para avaliar o desempenho de misturas de inibidores em aço carbono.

Em todos os experimentos, quatro amostras de 1 cm² de aço API X65 foram colocadas em cada célula de 1 litro; duas amostras para medições eletroquímicas (uma para OCP, LPR e polarização catódica e uma para a polarização anódica) e duas amostras para análise de superfície após o ensaio. As medições eletroquímicas foram realizadas usando um potenciostato Ivium® conectado a uma célula convencional de três eletrodos, contendo um eletrodo de referência Ag/AgCl e o contra-eletrodo de platina.

Nos ensaios realizados na UFRJ, o sistema foi bastante similar, a exceção da utilização de células de parede dupla e banho de aquecimento para manter a temperatura

a 60°C, ao invés de uma placa de aquecimento, e da substituição da célula de 1 litro com quatro amostras por duas células de 500 mililitros com duas amostras cada, sendo uma para as medições eletroquímicas e outra para as análises de superfície em cada célula. Essa última alteração se fez necessária porque as medições eletroquímicas foram realizadas nas duas células simultaneamente por meio de um potenciostato Autolab® multicanal. O tempo de ensaio também foi alterado de 24 para 72 horas e apenas soluções com pH 3,9 foram utilizadas.

4.5.2. Sistema com ECR

Todos os ensaios utilizando o eletrodo cilíndrico rotatório foram realizados na UFRJ em um sistema de testes com borbulhamento de CO₂. A temperatura dos ensaios foi de 60°C, mantida com o auxílio de um banho de aquecimento e sistema de circulação na célula de parede dupla. O eletrodo de trabalho de cada ensaio consistiu em uma amostra de, aproximadamente, 3,14 cm² de aço API X65 acoplada ao ECR Autolab® e imersa em uma célula de parede dupla de 1 litro. As medições eletroquímicas foram realizadas usando um potenciostato Autolab® conectado a célula, contendo um eletrodo de referência Ag/AgCl e o contra-eletrodo de platina. A velocidade aplicada ao ECR nos ensaios foi de 1000 rpm e o pH da solução não foi ajustado, sendo ~3,9 no início do ensaio. A Figura 4.8 ilustra o sistema empregado.

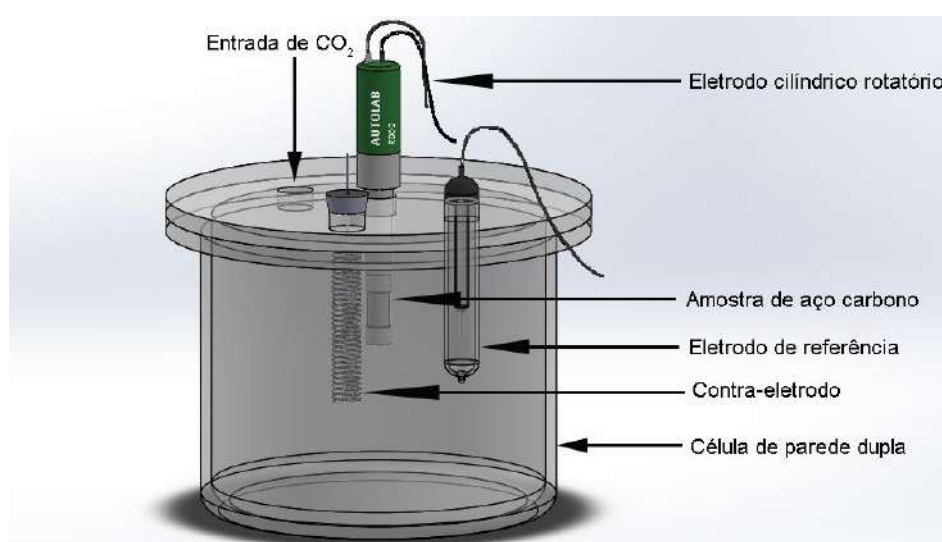


Figura 4.8: Esquema da célula contendo eletrodo cilíndrico rotatório para medições eletroquímicas visando avaliar o desempenho de misturas de inibidores em aço carbono.

4.5.3. Ensaios de Formação de Filme

Para os ensaios com filme de carbonato de ferro, as amostras eletroquímicas e de perda de massa foram colocadas em autoclave e imersas em solução de NaCl 1,5% com o pH ajustado para 6,6, por meio da adição de bicarbonato de sódio. Os ensaios de formação de filme foram realizados com temperatura de 70°C e pressão de 30 bar, por 48 horas. A quantidade de amostras em autoclave por ensaio foi ajustada para manter a mesma relação área/volume. A Figura 4.9 mostra os equipamentos e corpos de prova utilizados. E a Figura 4.10 mostra análises em MEV das amostras após a formação do filme, onde é possível verificar a formação do filme de carbonato de ferro de aproximadamente 40 μm de espessura na superfície. Os espectros encontrados foram semelhantes mostrando a uniformidade da formação do filme.



Figura 4.9: Montagem dos corpos de prova para formação de filme em autoclave.

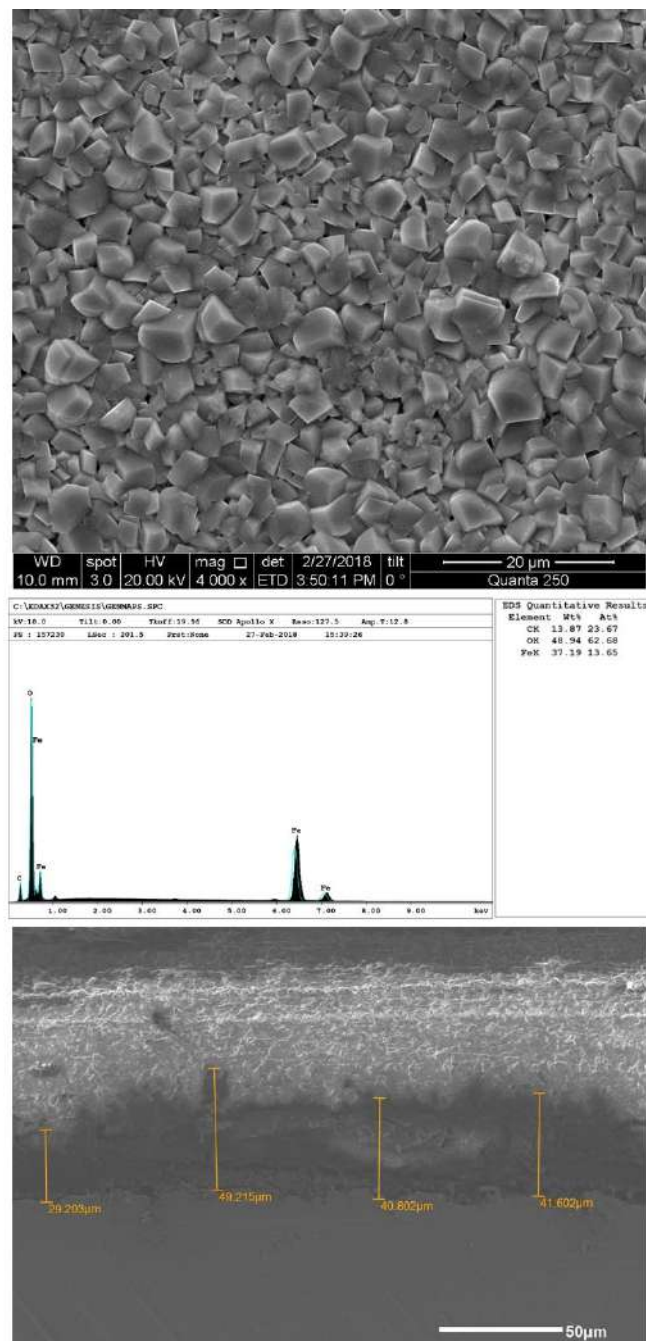


Figura 4.10: Análises em MEV de amostra após a formação de filme.

4.5.4. Técnicas Eletroquímicas Utilizadas

Para o estudo foram empregadas técnicas de Resistência de Polarização Linear, Impedância Eletroquímica e Polarização Potenciodinâmica. As medidas de Resistência de Polarização Linear foram realizadas por meio da polarização do eletrodo de trabalho a ± 15 mV a partir do potencial de circuito aberto (OCP), a uma velocidade de varredura igual a 0,333 mV/s para obter a resistência de polarização, R_p (Ohm.cm²). As medições de LPR foram realizadas, aproximadamente, a cada meia hora durante toda a duração dos

ensaios de 24 e 72 horas.

As medidas de Polarização Potenciodinâmica foram obtidas a partir de varreduras anódicas e catódicas em amostras diferentes. A polarização teve início no OCP e se estendeu até -500 mV para a catódica e + 300 mV para a anódica, a uma velocidade de varredura de 0,333 mV.s⁻¹.

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados com intervalo de frequência de 10 KHz – 10 mHz distribuído de forma logarítmica em 50 pontos com amplitude 10 mV. As medidas de impedância foram realizadas no potencial de corrosão com regulação potenciostática.

A resistência de polarização resultante obtida a partir das medições de LPR foi ajustada com base na resistência da solução (determinada a partir de medidas de impedância) resultando em um valor de resistência à transferência de carga. Esta resistência foi posteriormente convertida em uma taxa de corrosão através da aplicação da relação Stern-Geary (usando as inclinações anódicas e catódicas de Tafel) e a Lei de Faraday (Equações 4.1 a 4.3) (ASTM G102 – 89, 2010).

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \quad (4.1)$$

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 R_{ct}(\beta_a + \beta_c)} \quad (4.2)$$

$$TC = \frac{3.27 i_{corr} M_{Fe}}{n \rho} \quad (4.3)$$

Onde β_a and β_c são as constantes de Tafel anódica e catódica (V), 3,27 é um fator de conversão (mm.g.(mA.cm.ano)⁻¹), i_{corr} é a densidade da corrente de corrosão (mA.cm⁻²), M_{Fe} é o peso atômico do ferro = 55,845, n é o número de elétrons e ρ a densidade do ferro (g.cm⁻³). A eficiência de inibição (IE%) foi calculada no final do experimento e foi determinada utilizando Equação (4.4):

$$EI (\%) = \frac{TC_{branco} - TC_{inib}}{TC_{branco}} \times 100 \quad (4.4)$$

onde TC_{branco} e TC_{inib} são as taxas de corrosão na ausência e presença das misturas de inibidores, respectivamente.

4.5.5. Ensaios Gravimétricos

Para cada ensaio gravimétrico foram utilizadas quatro amostras, sendo três imersas na solução e uma guardada em dessecador, sendo o controle para a perda de massa oriunda da decaagem. As medidas de perda de massa foram obtidas de acordo com a norma ASTM G31-72 (1999). A velocidade do processo de corrosão foi expressa a partir do cálculo da taxa de corrosão, em milímetros por ano (mm.ano^{-1}), com a equação a seguir:

$$W_{corr} = \frac{K \cdot M}{A \cdot t \cdot \rho} \quad (4.15)$$

Onde K é uma constante ($8,76 \times 10^4$), M é a perda de massa em gramas, A é a área exposta em cm^2 , t é o tempo de exposição em horas e ρ é a densidade do material em g/cm^3 . A eficiência de inibição é obtida usando a equação:

$$EI\% = \left(\frac{W_{sem\ inibidor} - W_{com\ inibidor}}{W_{sem\ inibidor}} \right) \times 100 \quad (4.16)$$

4.6. Análise Estatística

Com o objetivo de calcular os efeitos de cada componente e suas interações sobre a corrosão uniforme, a partir dos resultados de taxa de corrosão, a análise de variância (ANOVA) foi utilizada. Os cálculos realizados para análise estatística são fornecidos nas Equações (4.5) a (4.7) (CIOLKOWSKI & NEVILLE, 2014).

$$SSq_A = \frac{1}{bc} \sum_{i=1}^a y_i^2 - \frac{x^2}{abc} \quad (4.5)$$

$$SSq_{AB} = \frac{1}{c} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b y_{ij}^2 - \frac{x^2}{abc} - SSq_A - SSq_B \quad (4.6)$$

$$SSq_{ABC} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c y_{ijk}^2 - \frac{x^2}{abc} - SSq_A - SSq_B - SSq_C - SSq_{AB} - SSq_{BC} - SSq_{AC} \quad (4.7)$$

onde a, b e c são as quantidades de cada componente; x é a soma de todas as taxas de corrosão finais; y é a soma da taxa de corrosão em cada condição e SSq_n são as somas dos quadrados para cada componente e combinação. A partir das equações (4.5) a (4.7), SSq_B , SSq_C , SSq_{BC} , SSq_{AC} podem ser calculados analogamente.

O percentual de cada componente, CC_n (%), foi calculado utilizando as Equações (4.8) a (4.14) (CIOLKOWSKI & NEVILLE, 2014). Os cálculos foram realizados com o uso do software Design-Expert® Versão 10.

$$CC_A(\%) = \frac{SSq_A}{SSq_A + SSq_B + SSq_C + SSq_{AB} + SSq_{AC} + SSq_{BC} + SSq_{ABC}} \times 100 \quad (4.8)$$

$$CC_B(\%) = \frac{SSq_B}{SSq_A + SSq_B + SSq_C + SSq_{AB} + SSq_{AC} + SSq_{BC} + SSq_{ABC}} \times 100 \quad (4.9)$$

$$CC_C(\%) = \frac{SSq_C}{SSq_A + SSq_B + SSq_C + SSq_{AB} + SSq_{AC} + SSq_{BC} + SSq_{ABC}} \times 100 \quad (4.10)$$

$$CC_{AB}(\%) = \frac{SSq_{AB}}{SSq_A + SSq_B + SSq_C + SSq_{AB} + SSq_{AC} + SSq_{BC} + SSq_{ABC}} \times 100 \quad (4.11)$$

$$CC_{AC}(\%) = \frac{SSq_{AC}}{SSq_A + SSq_B + SSq_C + SSq_{AB} + SSq_{AC} + SSq_{BC} + SSq_{ABC}} \times 100 \quad (4.12)$$

$$CC_{BC}(\%) = \frac{SSq_{BC}}{SSq_A + SSq_B + SSq_C + SSq_{AB} + SSq_{AC} + SSq_{BC} + SSq_{ABC}} \times 100 \quad (4.13)$$

$$CC_{ABC}(\%) = \frac{SSq_{ABC}}{SSq_A + SSq_B + SSq_C + SSq_{AB} + SSq_{AC} + SSq_{BC} + SSq_{ABC}} \times 100 \quad (4.14)$$

4.7. Caracterização da Superfície e a Corrosão Localizada

A análise de superfície foi realizada com o auxílio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), interferometria e microscopia confocal.

4.7.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com a utilização de MEV foi possível analisar a superfície antes e depois dos ensaios. As amostras selecionadas para análise foram removidas da célula, após o término

de ensaio, lavadas com água destilada, secas com ar comprimido e preservadas em um dessecador. Imediatamente antes da análise, cada amostra de aço carbono foi decapada com solução de Clark (20 g de trióxido de antimônio + 50 g de cloreto de estanho e 1000 ml de ácido clorídrico) (ASTM G1-03, 2011) para remover quaisquer vestígios de produtos de corrosão.

Na Universidade de Leeds, a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada usando um ZEISS® EVO MA 15, e na UFRJ, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura TESCAN® VEGA 3.

4.7.2. Interferometria

As medidas de interferometria foram realizadas, na Universidade de Leeds, nas amostras antes e após os ensaios, por meio de um interferômetro NPFLEX® 3D. As medições de profundidade foram conduzidas de acordo com a ASTM G46-94 (2013). Todas as análises foram feitas na área de superfície central de $9 \times 9 \text{ mm}^2$ para cada face de amostra de $10 \times 10 \text{ mm}^2$. A área da superfície central foi dividida em 9 áreas de $3 \times 3 \text{ mm}^2$, posteriormente reunidas para fornecer alta resolução, metodologia esta utilizada por PESSU (2015). A utilização da técnica e do software Bruker's Vision64® permitiu a aquisição de dados como: profundidades máxima e média dos pites, volume, área e diâmetro do pite, entre outros.

4.7.3. Microscopia Confocal

O microscópio confocal de varredura a laser fornece medidas precisas da topografia superficial em três dimensões. A técnica foi utilizada na UFRJ para analisar a superfície da amostra após o ensaio. A utilização de um microscópio ZEISS® LSM 800 possibilitou a varredura 2D da amostra e a verificação pontual em 3D. Nos pontos selecionados, foi possível verificar a profundidade do dano devido à corrosão.

5 . Resultados e Discussão

Esta seção apresenta e discute os resultados obtidos em testes realizados em sistemas estáticos por 24 horas, sistemas estáticos por 72 horas e sistemas utilizando eletrodo cilíndrico rotatório por 24 horas.

5.1. Ensaio de 24 horas - sistemas estáticos

Esta subseção apresenta os resultados obtidos nos ensaios com duração de 24 horas, em pH sem ajuste (3,9) e em pH 6,6. A partir dos resultados no sistema com pH 3,9, foram realizadas análises qualitativas e estatísticas de dados de corrosão uniforme, complementadas pela análise morfológica de superfície das amostras após os testes. Considerando esses resultados, foram escolhidas três misturas para serem testadas em ambiente de pH 6,6. A análise qualitativa de dados de corrosão uniforme e a análise de superfície de amostras testadas também foram realizadas nestas condições.

5.1.1. Corrosão uniforme: eficiência das misturas de inibidores

A Figura 5.1 mostra os resultados de OCP com o tempo quando as Misturas 1 a 8 foram utilizadas. Cada mistura de inibidores foi adicionada à solução de teste após 2 horas de pré-corrosão. No início do ensaio, os valores de OCP sofrem um aumento, seguidos por uma tendência à estabilização, comportamento semelhante ao obtido por PESSU *et al.* (2015). As misturas 2 e 8 foram as que apresentaram maior deslocamento dos valores de OCP para potenciais mais elevados após a adição da mistura na solução, conservando maiores valores de OCP até o final do experimento.

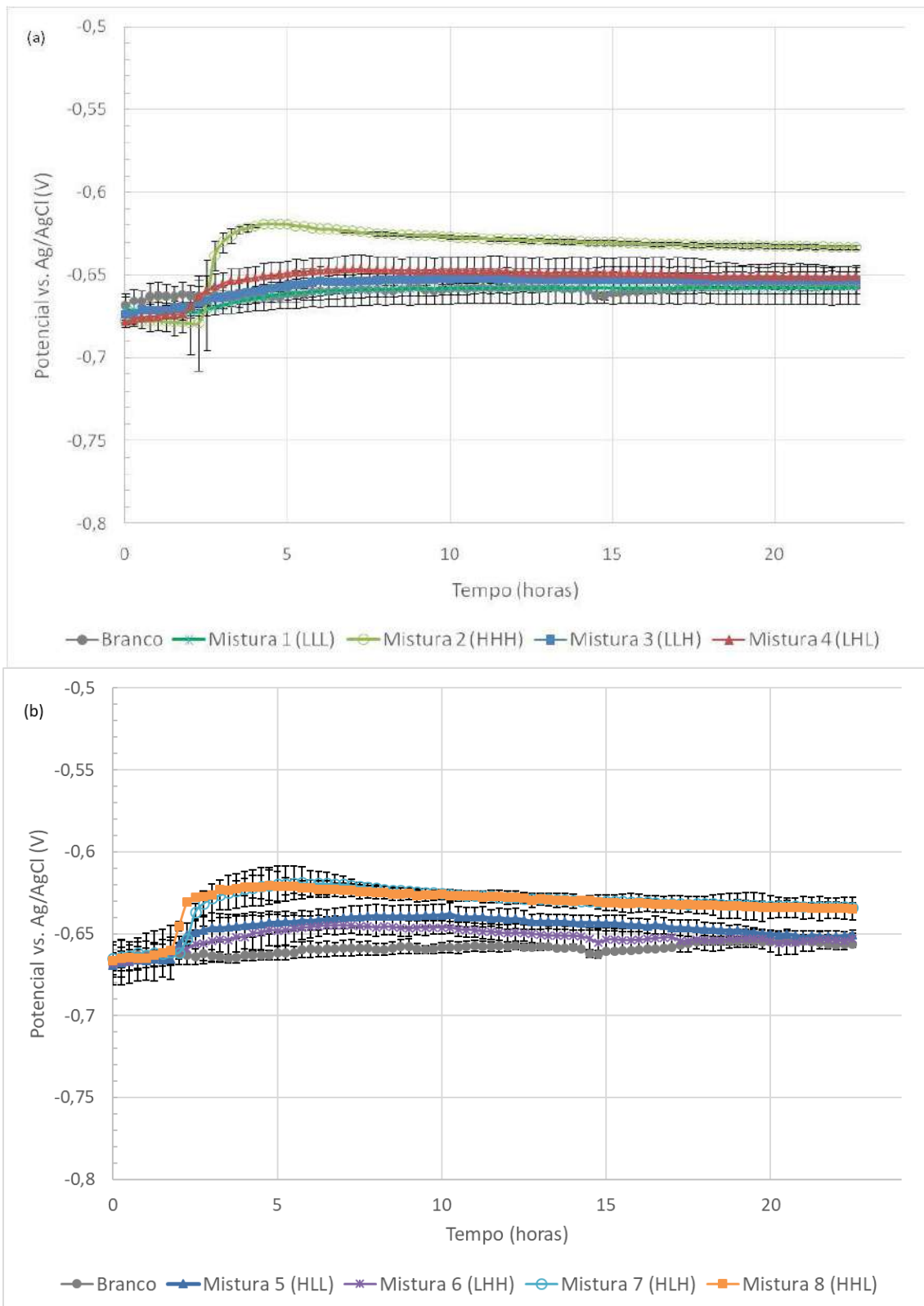


Figura 5.1: Resultados de OCP obtidos em 24 horas de ensaio utilizando aço carbono X65 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO₂ a 60 °C e sem ajuste de pH (a) branco e misturas 1-4; (b) branco e misturas 5-8.

A Tabela 5.1 apresenta os valores de potencial de corrosão para as diferentes misturas ao final do experimento. A mudança de E_{corr} para um valor mais nobre indica que a mistura pode efetivamente inibir a dissolução anódica do aço carbono nas condições testadas. O mecanismo de proteção e classificação do inibidor pode ser determinado utilizando os valores de ΔE : quando os desvios de E_{corr} com e sem inibidor são superiores a 85 mV na direção anódica ou catódica, o composto pode ser considerado um inibidor anódico ou catódico; enquanto quando a diferença de potencial é menor que 85 mV, o inibidor pode ser classificado como inibidor do tipo misto (TIU & ADVINCULA, 2015).

Tabela 5.1: Valores de potencial para as diferentes misturas em pH 3,9.

Mistura	E_{corr} (mV)	ΔE ($E_{corr,mistura} - E_{corr,branco}$) (mV)
Branco	-656,6	
Mistura 1 (LLL)	-654,7	1,9
Mistura 2 (HHH)	- 633,1	23,5
Mistura 3 (LLH)	-652,9	3,7
Mistura 4 (LHL)	-650,9	5,7
Mistura 5 (HLL)	-645,7	10,9
Mistura 6 (LHH)	- 653,1	3,5
Mistura 7 (HLH)	- 633,8	22,8
Mistura 8 (HHL)	- 633,8	22,8

Consequentemente, todas as misturas podem ser consideradas inibidores do tipo misto, com a influência predominante no processo anódico. Esse comportamento já foi relatado anteriormente para substâncias semelhantes aos componentes individuais utilizados neste trabalho. Como exemplo, um derivado de imidazolina foi classificado como inibidor de corrosão de tipo misto para o aço X65 em solução saturada de NaCl a 3%, com efeito anódico predominante e um derivado de fosfato foi considerado um inibidor de tipo misto para aço carbono (JEVREMOVIĆ *et al.*, 2016; HEGAZY *et al.*, 2012).

As medidas eletroquímicas de LPR foram utilizadas para acompanhar a taxa de corrosão com o tempo de ensaio. Para a obtenção das taxas de corrosão foi necessário o cálculo dos coeficientes de Stern-Geary (STERN & GEARY, 1957) em cada condição de ensaio. A partir das curvas de polarização catódicas e anódicas é possível encontrar as

constantes anódicas e catódicas de Tafel, β_a e β_c , (Figura 5.2) e, posteriormente, calcular o coeficiente de Stern-Geary (B), como mostrado na equação 5.1.

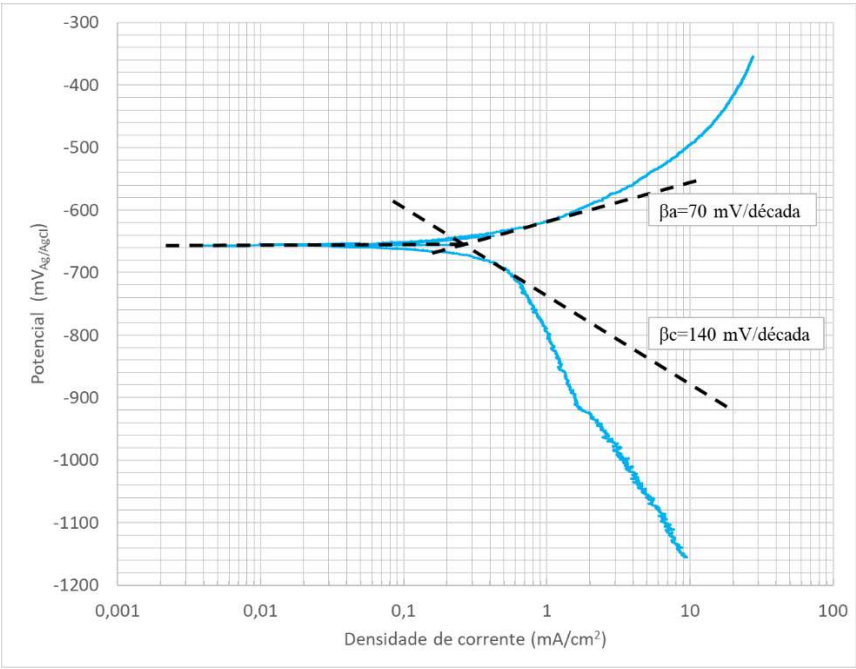


Figura 5.2: Representação gráfica da obtenção das constantes de Tafel (β_a e β_c) para o cálculo do coeficiente de Stern-Geary

$$B = \frac{1}{2,303} \left[\frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right] \tag{5.1}$$

A Tabela 5.2 indica as constantes de Tafel e os coeficientes de Stern-Geary resultantes que foram implementados ao converter os valores de resistência obtidos em taxas de corrosão.

Tabela 5.2: Constantes de Tafel e Coeficientes de Stern-Geary nas diferentes misturas em pH 3,9.

	Branco	1 (LLL)	2 (HHH)	3 (LLH)	4 (LHL)	5 (HLL)	6 (LHH)	7 (HLH)	8 (HHL)
β_a (mV/dec)	70	55	60	60	80	70	80	70	60
β_c (mV/dec)	270	250	140	115	125	190	175	190	155
B (mV/dec)	21,31	19,58	18,24	17,12	21,18	22,21	23,84	22,21	18,78

A Figura 5.3 mostra os resultados da taxa de corrosão com o tempo, obtidas a partir das medições de LPR, em condições sem inibidor e com cada uma das oito misturas durante 24 horas. As eficiências de inibição de cada mistura são apresentadas na Tabela 5.3.

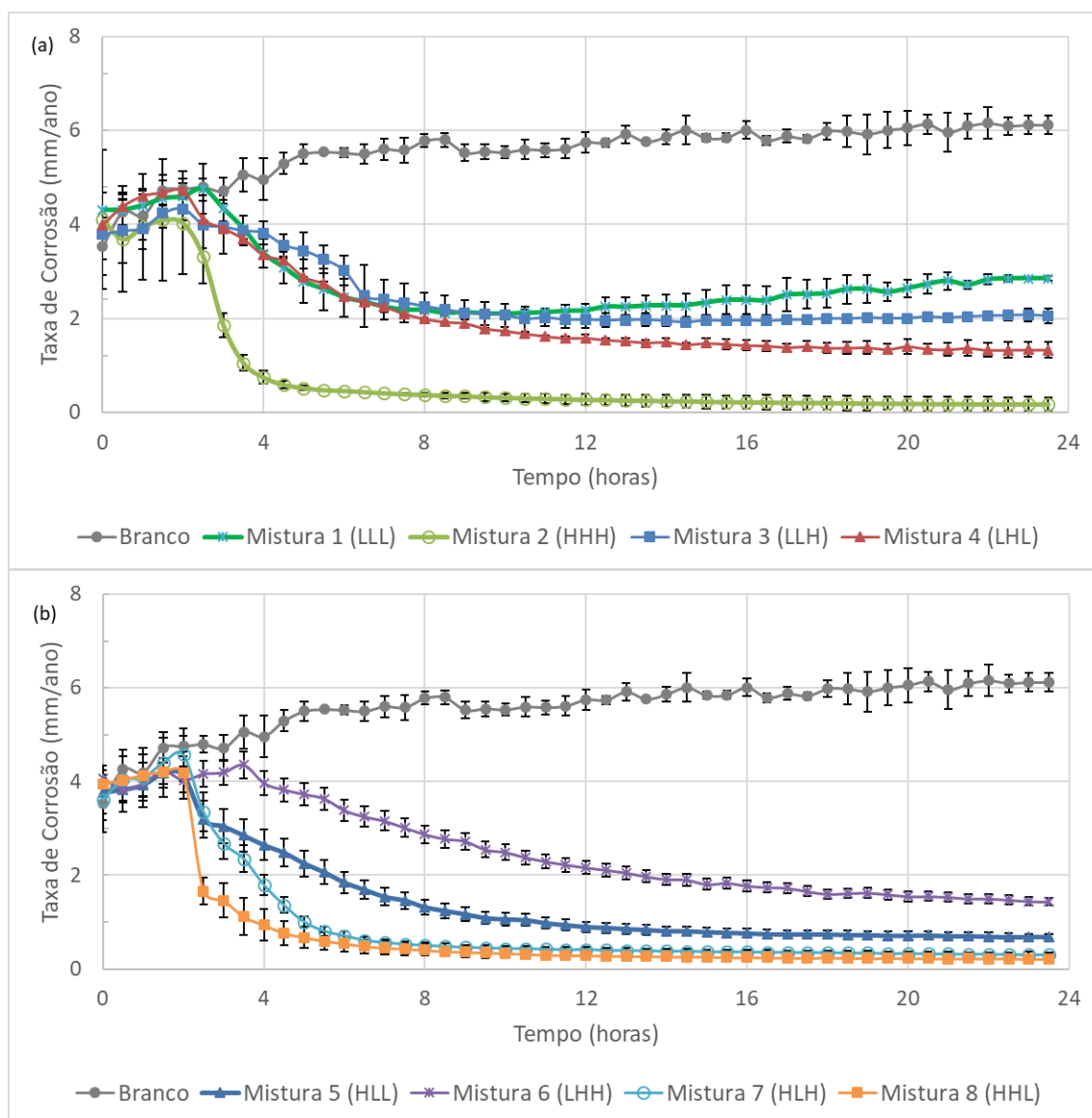


Figura 5.3: Resultados de LPR obtidos utilizando aço carbono X65 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO₂ a 60 °C e sem ajuste de pH (a) branco e misturas 1-4; (b) branco e misturas 5-8.

Tabela 5.3: Eficiências de inibição nos ensaios estáticos, após 24 horas, utilizando as oito misturas.

Misturas (ABC)	1 (LLL)	2 (HHH)	3 (LLH)	4 (LHL)	5 (HLL)	6 (LHH)	7 (HLH)	8 (HHL)
Eficiências de inibição	53%	97 %	66 %	78 %	89 %	76 %	95 %	96 %

5.1.1.1. Análise dos efeitos dos componentes A, B e C

Considerando os valores obtidos nos ensaios de LPR, uma análise foi realizada. Na mistura 1 todos os componentes estão em nível baixo e isso resulta em uma menor eficiência, em termos de redução de corrosão uniforme. Com esses componentes em concentração de 1,5% na mistura, é possível uma eficiência de inibição de apenas 53%. O aumento do nível do componente derivado de amina quaternária (C) resulta no crescimento da eficiência de inibição de 53% para 66% (Mistura 3); aumentando o nível do derivado de imidazolina (B), a eficiência de inibição altera de 53% para 78% (Mistura 4); e quando o nível de derivado de éster fosfato (A) aumenta, a eficiência de inibição é ampliada de 53% para 89% (Mistura 5).

Quando todos os componentes estão em seus níveis mais altos, a inibição da corrosão é maior, atingindo 97% (Mistura 2). Diminuindo o nível do derivado de éster fosfato (A), a eficiência de inibição diminui de 97% para 76% (Mistura 6). Quando os níveis de A e C são mantidos elevados e o nível de derivado de imidazolina (B) é diminuído (Mistura 7) e quando os níveis de A e B são mantidos elevados e o derivado de amina quaternária (C) é reduzido (Mistura 8), não há mudança significativa na eficiência de inibição da corrosão.

Em resumo, a amina quaternária parece ser a menos influente na inibição da corrosão, uma vez que uma variação do nível de C leva a uma menor alteração na eficiência de inibição. OLIVARES *et al.* (2007) mostraram que a adsorção de imidazolina oleica ocorreu de maneira diferente da adsorção da amina quaternária, ou que a adsorção da imidazolina foi mais forte do que a adsorção do inibidor de amina quaternária em ensaios utilizando aço carbono em solução de NaCl 3% saturada com CO₂.

Em relação ao derivado de imidazolina (B), uma comparação entre as misturas 1 (LLL) e 4 (LHL) mostra que um aumento apenas no nível B leva a um forte crescimento

na eficiência de inibição. Quando as misturas 3 (LLH) e 6 (LHH) e as misturas 5 (HLL) e 8 (HHL) são comparadas separadamente, é possível ver um aumento menor, de 66% para 76% e de 89% para 96%, respectivamente. Seguindo a mesma tendência, quando os resultados das misturas 2 (HHH) e 7 (HLH) são comparados, o aumento do nível de imidazolina mostra-se menos significativo no aumento da eficiência de inibição. Isso significa que o derivado de imidazolina reduz a taxa de corrosão, mas essa redução é mais eficaz quando apenas este está no nível mais alto na mistura.

Finalmente, é possível verificar que as maiores eficiências são alcançadas com as misturas 2 (HHH), 7 (HLH) e 8 (HHL), quando o nível do derivado de éster fosfato (A) é alto. Isso leva a concluir que o componente A é o mais influente na inibição da corrosão. Este comportamento, no qual as moléculas contendo fósforo são consideradas mais eficazes como inibidores de corrosão, quando comparadas com moléculas contendo nitrogênio, já foi relatado anteriormente (TIU & ADVINCULA, 2015). Outra observação que contribui para confirmar esta indicação é que quando A está no nível mais baixo, todas as eficiências de inibição são iguais ou inferiores a 78%. Mas, para os componentes B e C no nível mais baixo, 95% (Mistura 7) e 96% (Mistura 8) podem ser alcançados. No entanto, é importante ressaltar que, nestes três sistemas, pelo menos um dos outros componentes (B ou C) também está no nível mais alto. Enquanto isso, na mistura 5 (HLL) B e C estão ambos em um nível baixo e levam a uma queda na eficiência de inibição. Portanto, é possível verificar que o componente A em nível mais alto não é suficiente para alcançar a maior eficiência de inibição. Além disso, pode haver um sinergismo entre os componentes, acarretando um aumento nas eficiências (MU *et al.*, 2004). A Figura 5.4 resume os incrementos dos componentes e as eficiências de inibição obtidas.

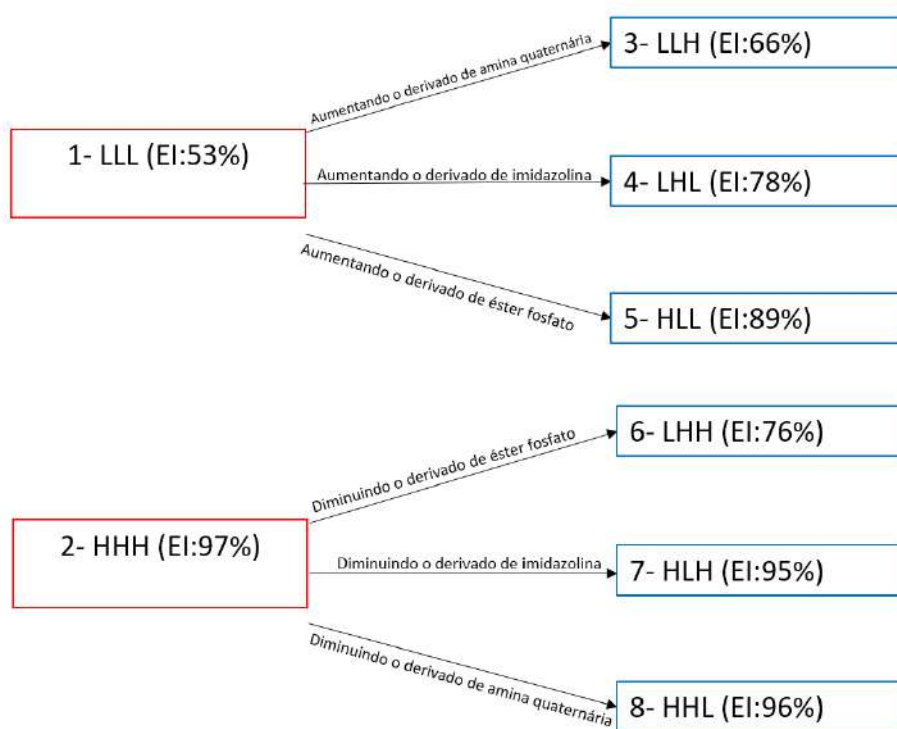


Figura 5.4: Resultados de eficiência de inibição obtidos com a alteração dos níveis dos compostos em um sistema saturado com CO₂ a 60°C e pH 3,9.

A Figura 5.5 apresenta a eficiência instantânea das misturas calculadas a partir dos resultados de LPR para todas as misturas após 4, 12 e 24 horas de início do teste. Os valores de eficiência de inibição instantânea (EI_{inst}) foram calculados a partir da Equação (5.1):

$$EI_{inst} = \frac{TC_{branco,tempo} - TC_{inibidor,tempo}}{TC_{branco,tempo}} \quad (5.1)$$

Onde $TC_{branco,tempo}$ é o valor da taxa de corrosão em condições em branco e $TC_{inibidor,tempo}$ é o valor da taxa de corrosão na presença de uma determinada mistura, em um dado tempo. Esse parâmetro mostra a dependência da eficiência de inibição com o tempo de imersão e, conseqüentemente, a capacidade das misturas de manterem seus efeitos protetores e a rapidez na queda da taxa de corrosão a partir da adição do inibidor.

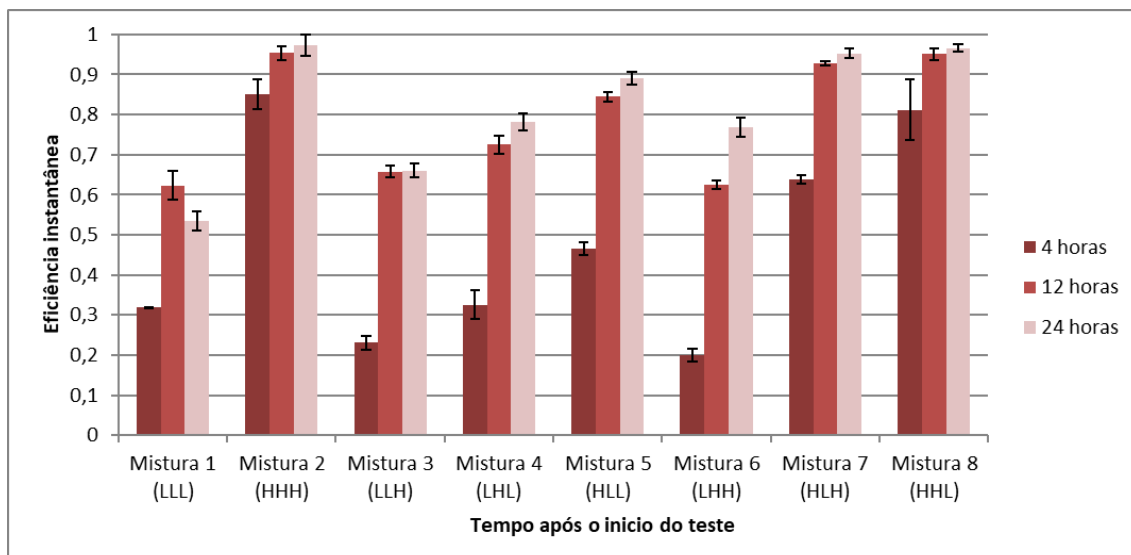


Figura 5.5: Eficiência instantânea obtida a partir de resultados de LPR em testes a 60°C e pH 3,9, após 4, 12 e 24 horas de início do teste.

Com a exceção das misturas 1 e 3, as eficiências instantâneas aumentaram com o tempo. Com base nos dados após 12 e 24 horas, a mistura 1 tende a perder seu efeito protetor ao longo do tempo. A eficiência da mistura 3 permanece constante e as misturas 2 e 4-8 aumentam o efeito protetor na superfície das amostras. Entre as misturas mais eficientes, a mistura 2 mostra uma maior velocidade de queda da taxa de corrosão, conseguindo maiores eficiências em um período mais curto, seguido das misturas 8 e 7, respectivamente.

5.1.1.2. Análise estatística: efeitos de A, B e C e suas interações

A Tabela 5.4 mostra a contribuição de cada componente e suas interações sobre a corrosão uniforme calculada pela análise de variância (utilizando as equações 4.5 a 4.11 apresentadas anteriormente), a partir dos valores finais de taxa de corrosão (mostrado anteriormente na Figura 5.3). O derivado de éster fosfato (A) contribuiu significativamente para a inibição da corrosão uniforme, seguido do derivado de imidazolina (B). O derivado de amina quaternária (C) e as interações (AB, AC, BC e ABC) apresentaram uma porcentagem de atuação inferior a 5% cada, demonstrando uma contribuição menor para a inibição da corrosão.

Tabela 5.4: Contribuições de cada componente e suas interações na inibição da corrosão uniforme.

Interações	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
Contribuição (%)	75,46	14,26	2,27	4,68	0,13	2,69	0,51

A Figura 5.6 mostra o gráfico de probabilidade semi-normal, utilizado para avaliar quais fatores são importantes, considerando a resposta final. Os pontos que estão perto do valor de efeito mais alto representam componentes ou interações que têm o maior efeito na inibição de corrosão. Verifica-se, portanto, que o componente A apresenta o maior efeito seguido pelo componente B.

Os pontos azuis representam efeitos negativos (reduzindo a taxa de corrosão) e os pontos laranjas representam efeitos positivos para a equação da taxa de corrosão. Portanto, A, B, C e ABC reduzem a taxa de corrosão; e AB, BC e AC atuam aumentando a taxa de corrosão.

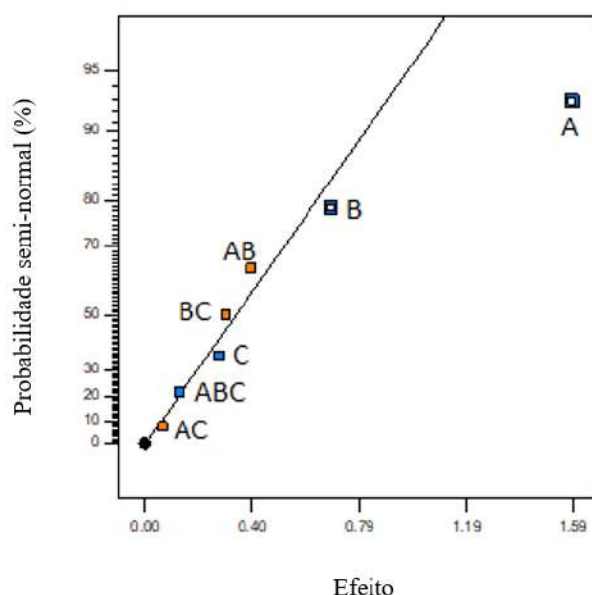


Figura 5.6: Gráfico de probabilidade semi-normal, mostrando os efeitos dos componentes e suas interações na inibição da corrosão uniforme em sistema estático após 24 horas de ensaio.

Considerando a identificação dos componentes que têm um efeito significativo, desenvolveu-se uma relação empírica para a inibição da corrosão uniforme. A partir desta equação (5.2), é possível calcular uma taxa de corrosão aproximada para este sistema para um determinado nível de A e B. A relação empírica baseia-se apenas nos valores A e B porque, conforme discutido anteriormente, A e B são os componentes que contribuem de

forma mais significativa para a inibição da corrosão. Os níveis devem ser especificados em porcentagem na equação.

$$TC = 2,51711 - 0,11747 \cdot A - 0,051062 \cdot B \quad (5.2)$$

Por exemplo, quando o nível A é 15% e o nível B e C é de 1,5%, a taxa de corrosão calculada pela equação é igual a 0,678467 mm/ano. Um gráfico de contorno 2D dessa relação empírica é apresentado na Figura 5.7.

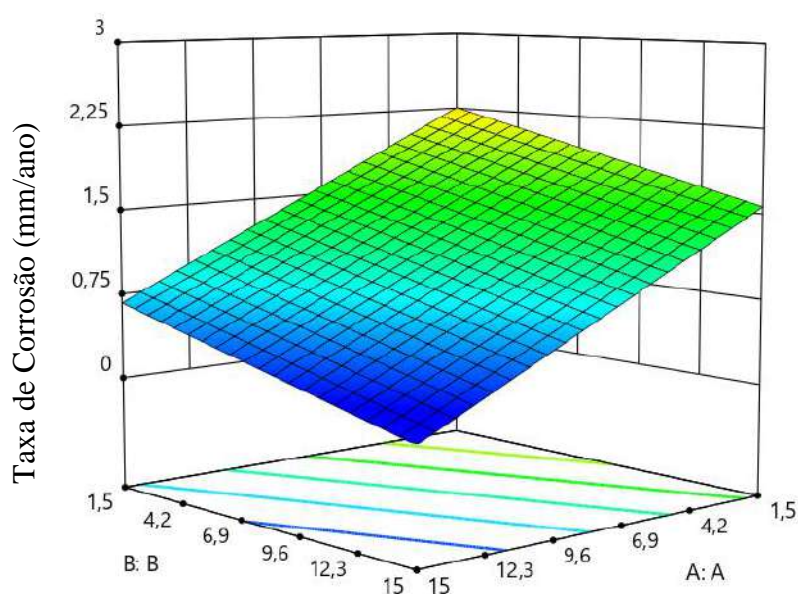


Figura 5.7: Gráfico do contorno 2D da relação empírica de inibição da corrosão uniforme.

É possível concluir que a análise estatística confirmou os resultados qualitativos, mostrando que o composto A tem maior influência sobre a inibição, seguido do composto B. A equação empírica mostra a influência dos componentes e é importante para otimizar a formulação das misturas. A Tabela 5.5 mostra as oito taxas de corrosão experimentais e os resultados previstos com base na relação empírica.

Tabela 5.5: Taxas de corrosão experimentais e resultados previstos de todas as oito misturas.

Mistura	Taxa de corrosão final experimental (mm/ano)	Taxa de corrosão prevista (mm/ano)
1 (LLL)	2,9	2,3
2 (HHH)	0,2	0
3 (LLH)	2,1	2,3
4 (LHL)	1,3	1,6
5 (HLL)	0,7	0,7
6 (LHH)	1,4	1,6
7 (HLH)	0,3	0,7
8 (HHL)	0,2	0

5.1.2. Análise morforológica da superfície

Para uma avaliação mais detalhada, as análises de superfície foram realizadas após 24 horas de testes na solução sem ajuste de pH. A Figura 5.8 mostra imagens obtidas em um microscópio eletrônico de varredura em duas ampliações diferentes. Foi possível verificar a corrosão da amostra com a dissolução da ferrita. Não houve nenhuma formação significativa de produtos de corrosão sob estas condições.

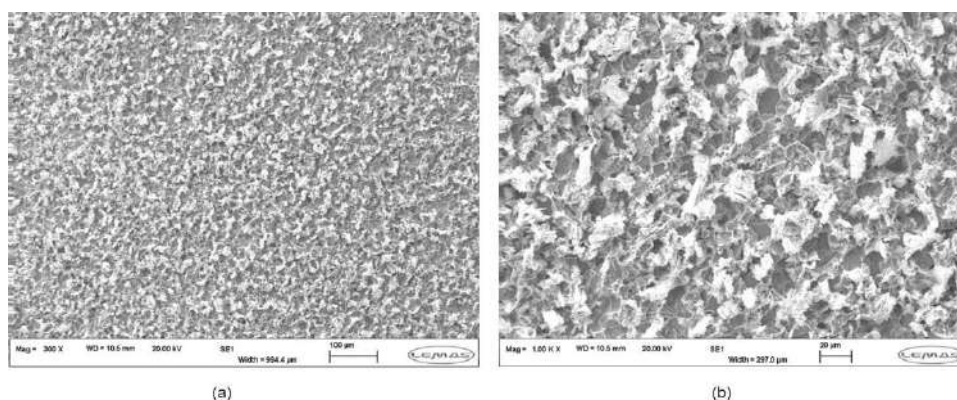


Figura 5.8: MEV da superfície do aço X65 após ensaios de 24 horas a 60 ° C e pH sem ajuste. Magnitudes: (a) 300x e (b) 1000x.

A Figura 5.9 mostra a análise de interferometria realizada nas mesmas condições. É possível verificar a irregularidade da linha de base mostrando que houve corrosão severa da amostra, o que está em coerência com os resultados eletroquímicos.

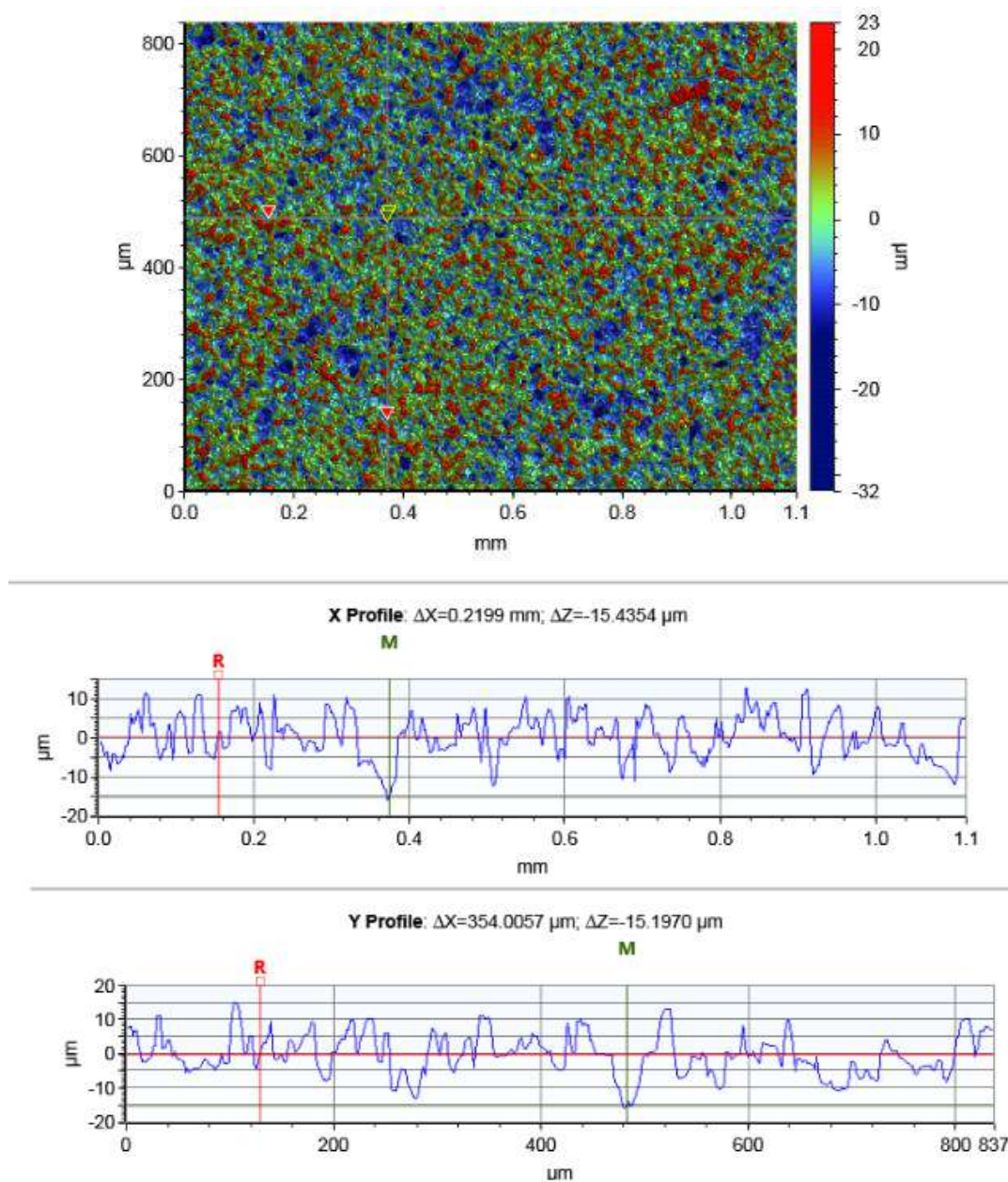


Figura 5.9: Análises de interferometria após testes a 60°C e pH sem ajuste.

As análises em MEV e interferometria foram realizadas em amostras testadas utilizando cada uma das oito misturas. A partir dos resultados, é possível verificar que não ocorreram pites nas amostras quando as misturas 1, 2 e 8 foram utilizadas. Nas amostras em que as misturas 4 e 5 foram utilizadas, pôde ser observado um ataque localizado. Também foi possível verificar que ocorreram pites quando as misturas 3 e 7 foram adicionadas; e pites e corrosão localizada, quando a mistura 6 foi empregada. As imagens de MEV são apresentadas na Figura 5.10 e as imagens em 3D de interferometria, são mostradas na Figura 5.11

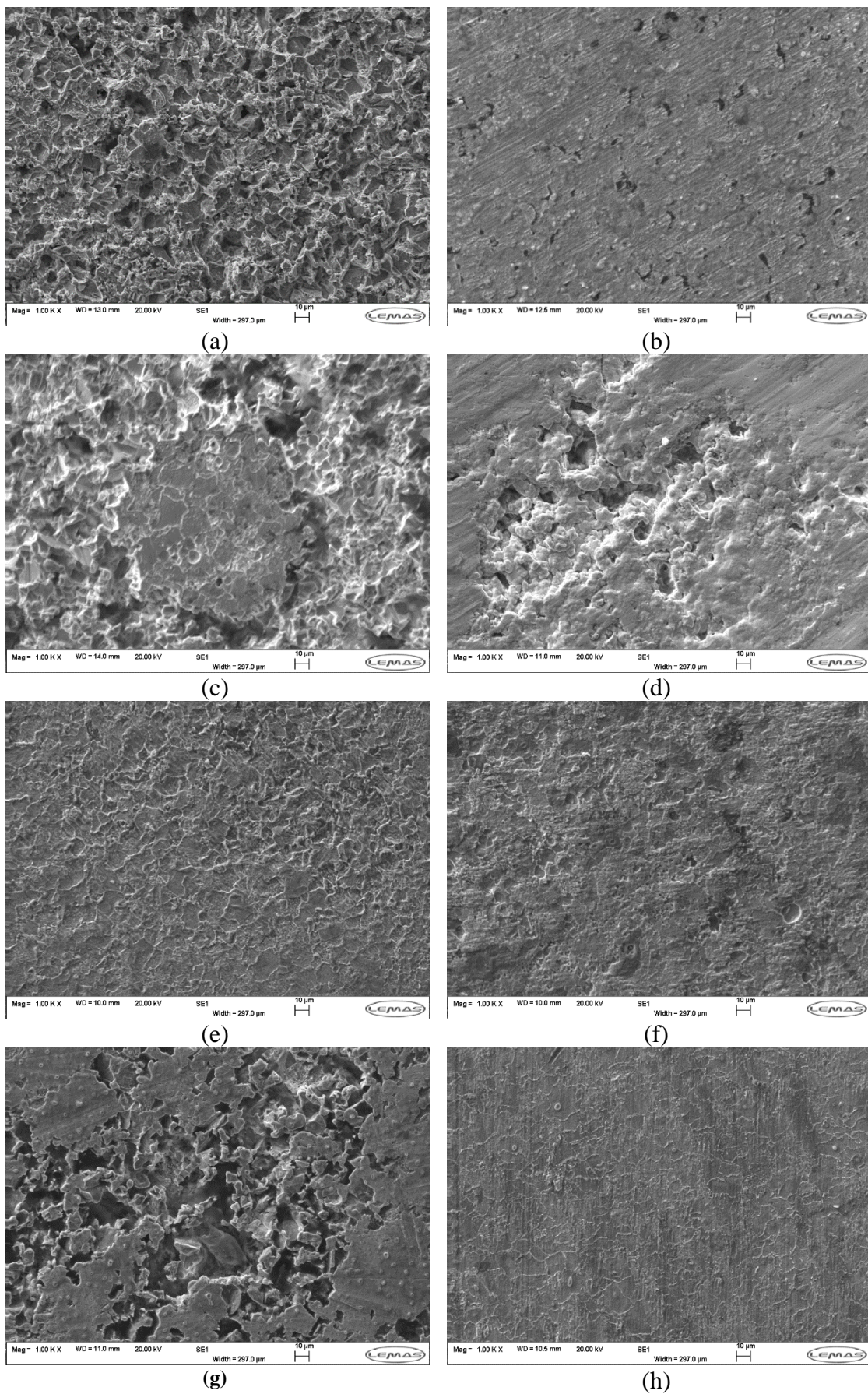
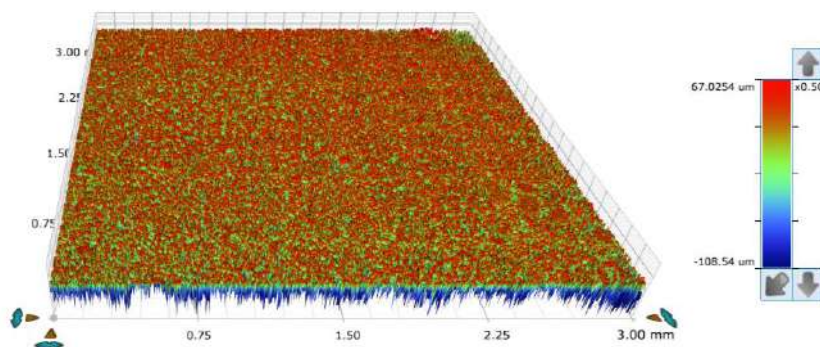
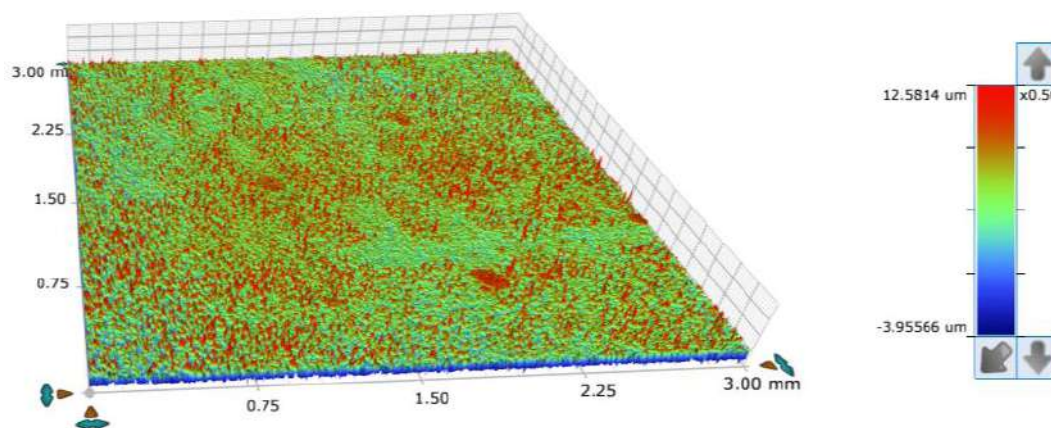


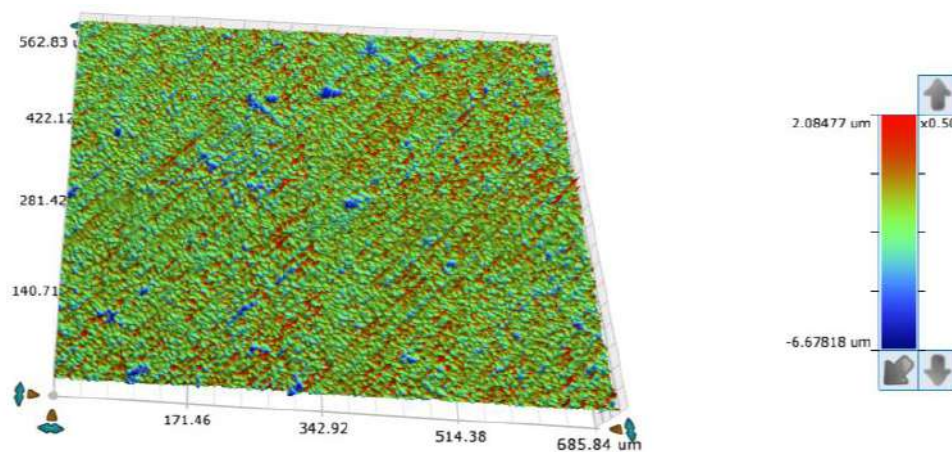
Figura 5.10: Imagens obtidas em MEV da superfície do aço X65 após ensaios de 24 horas a 60 ° C e pH 3,9 utilizando mistura (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7 e (h) 8. Magnitude: 1000x.



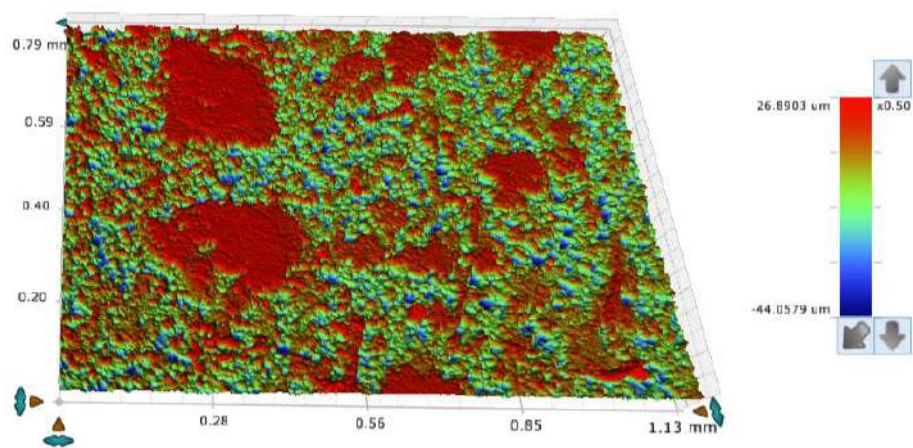
(a)



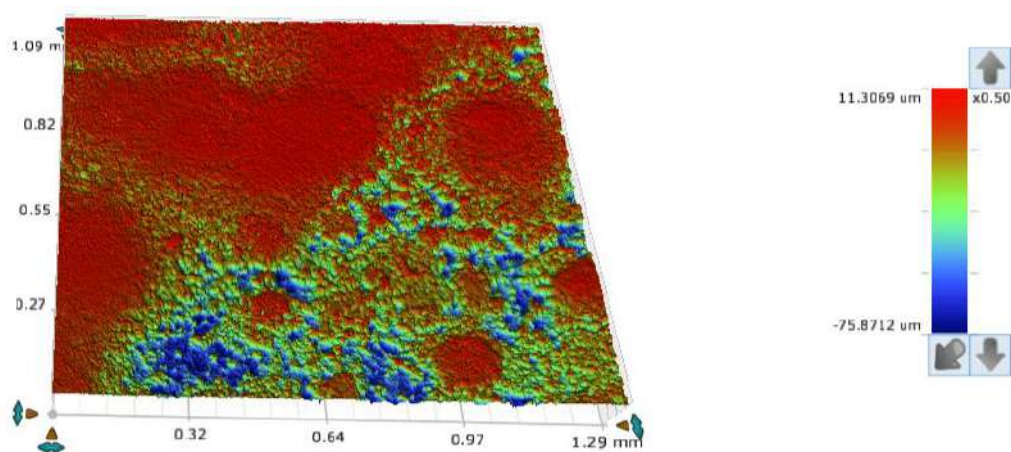
(b)



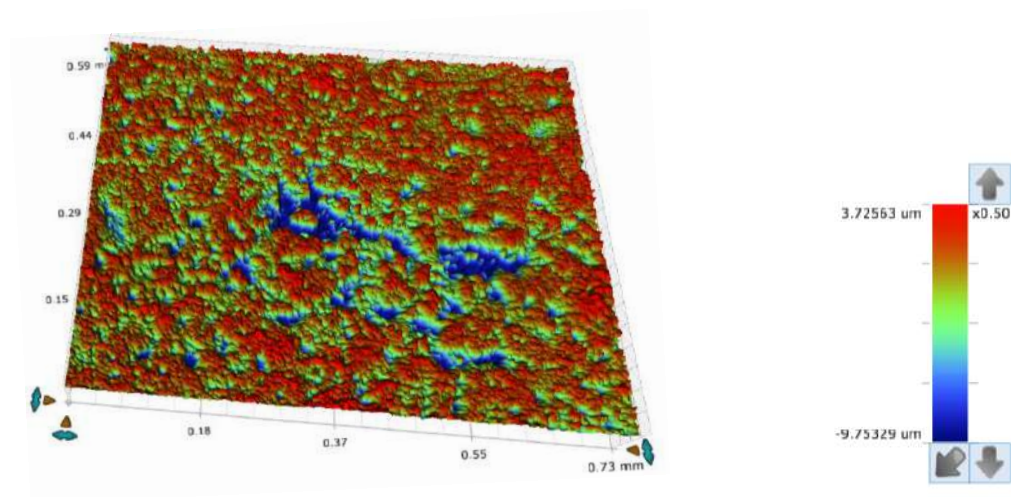
(c)



(d)



(e)



(f)

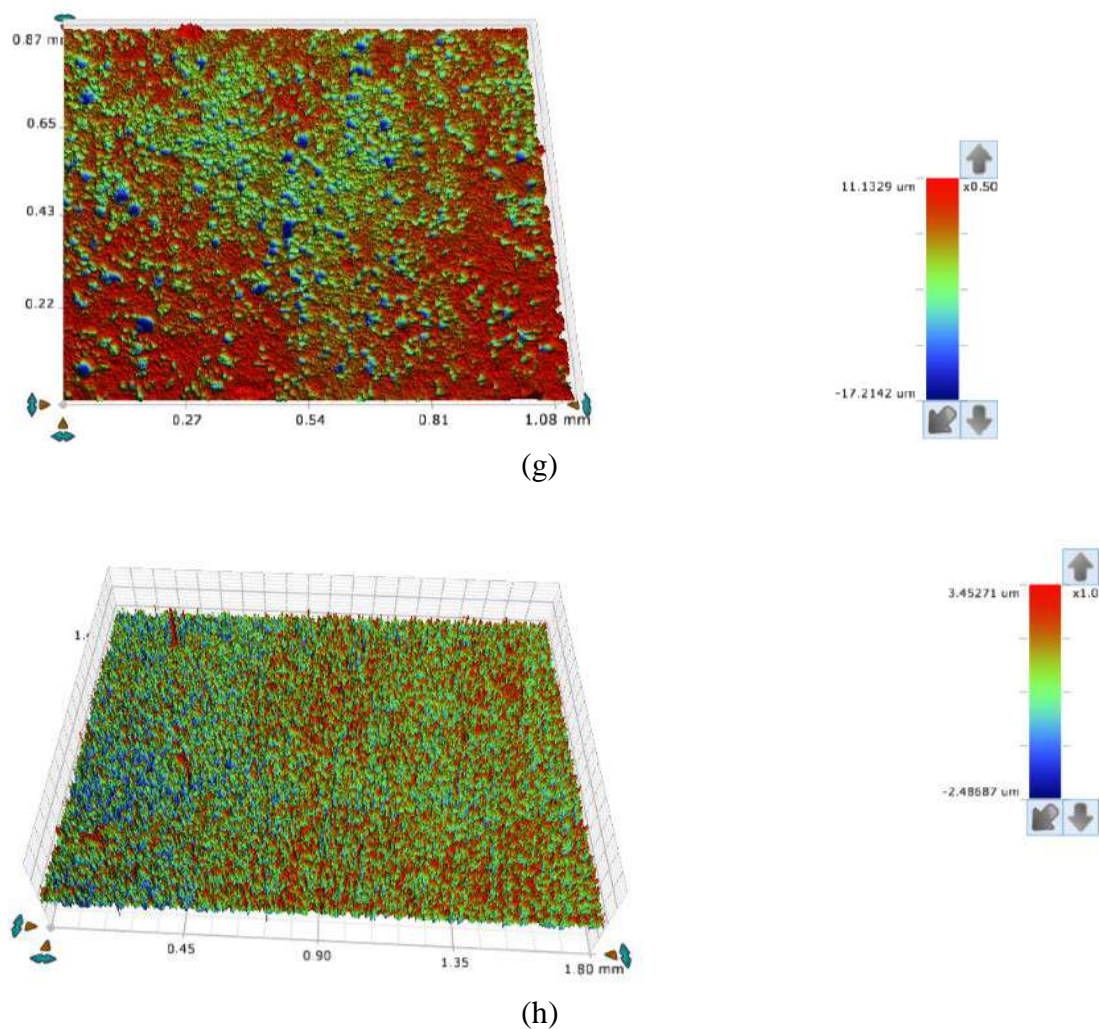


Figura 5.11: Resultados de interferometria obtidos usando aço carbono em solução de NaCl saturada com CO₂ a 60°C e pH 3,9 utilizando mistura (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7 e (h) 8.

O pite máximo e a profundidade de penetração média nas três misturas que apresentaram pites na superfície são mostrados na Figura 5.12. A mistura 6 (LHH) apresentou maior profundidade de pite máximo, pois ocorreu mais corrosão localizada em testes utilizando essa mistura. Entretanto, foi com a utilização da mistura 7 (HLH) que foi visualizado maior profundidade de penetração média. Nas três misturas (3, 6 e 7), o derivado de amina quaternária está em sua concentração mais alta.

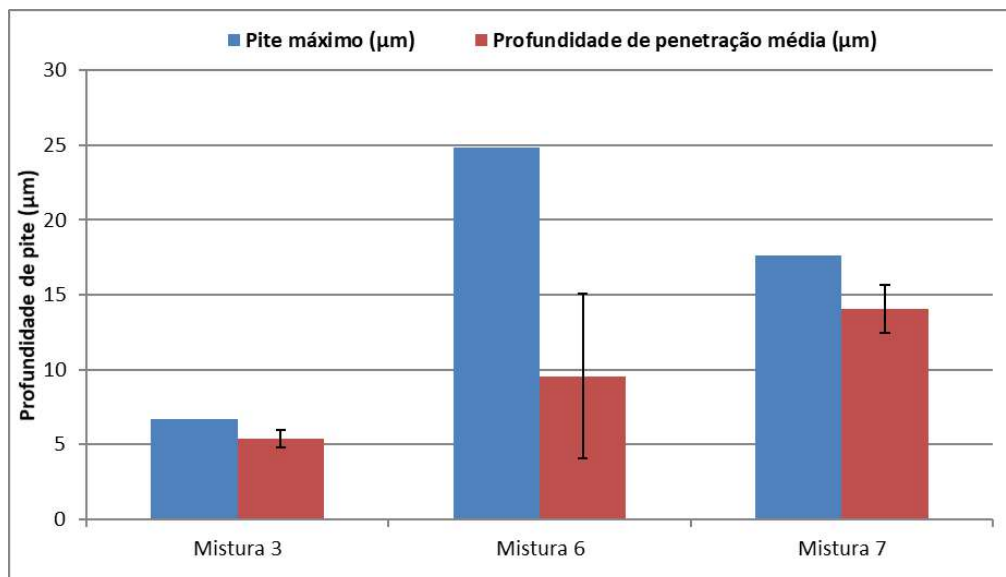


Figura 5.12: Resultados de interferometria obtidos com aço carbono em solução de NaCl saturada com CO₂ a 60 ° C e pH sem ajuste utilizando as misturas 3, 6 e 7.

5.1.3. Comparação entre as eficiências das misturas na corrosão uniforme e localizada

A Tabela 5.6 resume a eficiência de inibição da corrosão uniforme e a análise morfológica de cada mistura em pH 3,9.

Tabela 5.6: Comparação de resultados de eficiências de inibição e morfológicos obtidos usando cada mistura em pH 3,9.

Mistura	Dados de corrosão uniforme: Eficiência de inibição	Análise morfológica
1 (LLL)	53%	Sem pites
2 (HHH)	97%	Sem pites
3 (LLH)	66%	Pites
4 (LHL)	78%	Corrosão localizada
5 (HLL)	89%	Corrosão localizada
6 (LHH)	76%	Pites e corrosão localizada
7 (HLH)	95%	Pites
8 (HHL)	96%	Sem pites

Considerando esses resultados, o derivado de éster fosfato promoveu a redução da taxa de corrosão uniforme em todas as misturas. O derivado de imidazolina reduziu a taxa de corrosão uniforme, especialmente quando estava no nível mais alto na mistura. O

derivado de amina quaternária pareceu promover mais pites na superfície, provavelmente devido a uma proteção não uniforme da superfície da amostra. Além disso, as misturas 2 e 8 apresentaram os resultados mais satisfatórios em termos de corrosão uniforme e localizada nas condições testadas.

5.1.4. Corrosão uniforme em pH 6,6: eficiência das misturas de inibidores

Considerando os resultados a 60°C e sem ajuste de pH, testes foram realizados utilizando as misturas 1 (baixa eficiência), 2 (alta eficiência) e 6 (eficiência média) a 60°C e pH 6,6, com o objetivo de aprofundar o estudo das interações entre os componentes das misturas.

Na Figura 5.13, que mostra os resultados de OCP com o tempo, é possível verificar que os valores de OCP são mais negativos em pH 6,6 do que em pH 3,9, com valores semelhantes aos valores obtidos por PESSU *et al.* (2015). As curvas referentes aos ensaios com inibidores apresentaram um aumento, seguido por uma estabilização dos valores de OCP. As misturas 2 e 6 foram as que apresentaram maior deslocamento dos valores de OCP para potenciais menos negativos após a adição da mistura na solução, conservando maiores valores de OCP até o final do experimento.

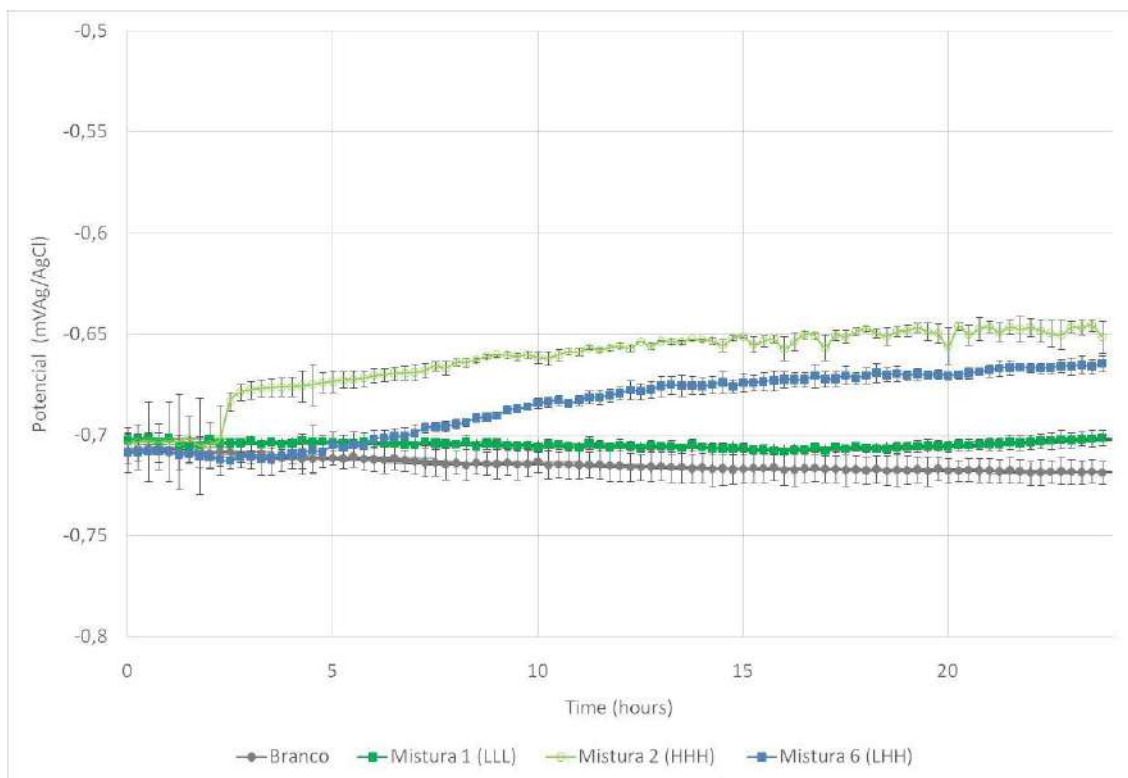


Figura 5.13: Resultados de OCP obtidos em 24 horas de ensaio utilizando aço carbono X65 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO₂ a 60 °C e pH 6,6 em branco e misturas 1, 2 e 6.

A Tabela 5.7 apresenta os valores de potenciais para as diferentes misturas. Pode-se observar que a adição de inibidor desloca o potencial de corrosão para valores mais positivos, como foi obtido em testes em pH 3,9. Consequentemente, todas as misturas podem ser consideradas inibidores do tipo misto, com a influência predominante no processo anódico. Este comportamento foi observado em experimentos em pH 3,9, sendo previamente relatado (JEVREMOVIĆ *et al.*, 2016; HEGAZY *et al.*, 2012). Como verificado anteriormente, a mistura 2 apresentou uma variação maior do que as demais, com deslocamento do E_{corr} para valores mais nobres, indicando que essa mistura é mais efetiva em inibir a dissolução anódica do aço carbono nas condições testadas.

Tabela 5.7: Valores de potenciais para as diferentes misturas em pH 6,6.

Mistura	E_{corr} (mV)	ΔE ($E_{\text{corr}, \text{mistura}} - E_{\text{corr}, \text{branco}}$) (mV)
Branco	-718,45	
Mistura 1 (LLL)	-701,39	17,06
Mistura 2 (HHH)	-651,30	67,15
Mistura 6 (LHH)	-664,48	53,97

A Tabela 5.8 indica as constantes de Tafel medidas e os coeficientes de Stern-

Geary calculados nessas condições e a Figura 5.14 mostra os resultados das taxas de corrosão quando as misturas 1, 2 e 6 foram utilizadas em testes a 60°C e pH 6,6, durante 24 horas. Uma concentração de 10 ppm de cada mistura foi adicionada no sistema 2 horas após a imersão dos corpos de prova.

Tabela 5.8: Constantes de Tafel e coeficientes de Stern-Geary em diferentes condições em pH 6,6.

	Branco	1 (LLL)	2 (HHH)	6 (LHH)
β_a (mV/dec)	90	55	65	85
β_c (mV/dec)	120	100	180	100
B (mV/dec)	22,33	15,41	20,74	19,95

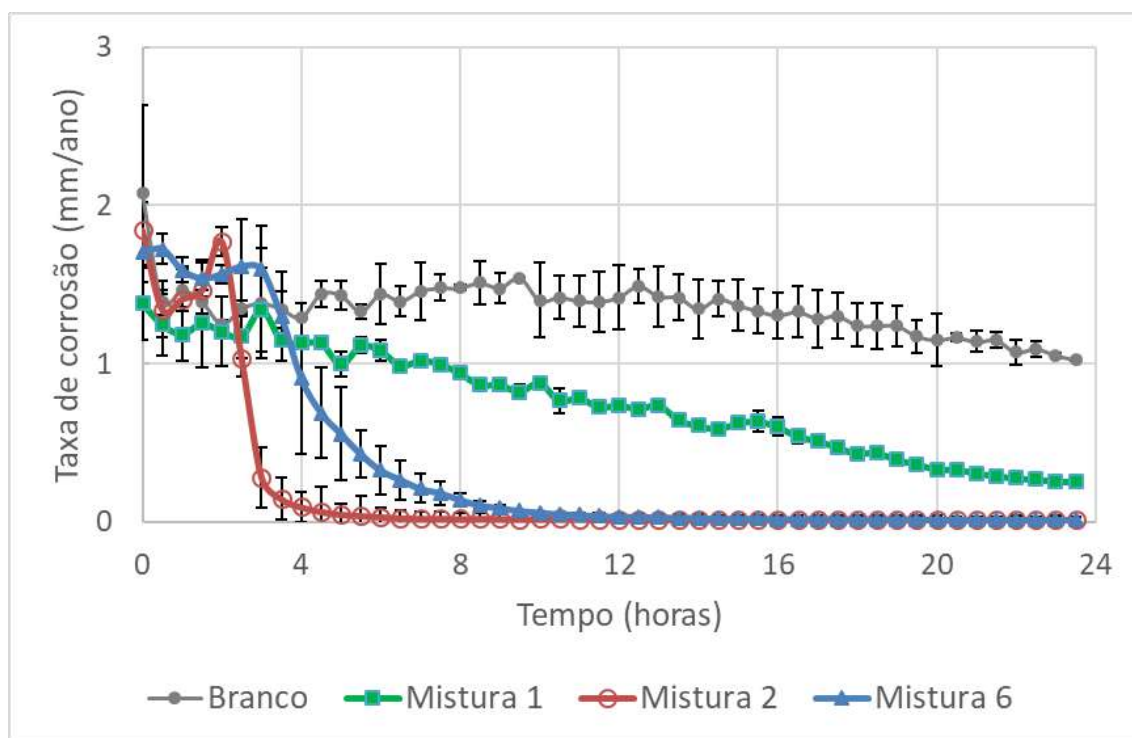


Figura 5.14: Resultados LPR obtidos utilizando aço carbono em solução de NaCl saturada com CO₂ a 60°C e pH 6,6 com e sem adição de 10 ppm das misturas 1 (LLL), 2 (HHH) e 6 (LHH), após 24 horas.

A Mistura 2 (HHH) apresentou a maior eficiência no menor tempo. A Mistura 6 (LHH) apresentou eficiência similar à mistura 2 após cerca de 11 horas. Os valores de eficiência de inibição são mostrados na Tabela 5.9. Valores maiores de pH levam a uma menor solubilidade do carbonato de ferro (FeCO₃), aumentando o potencial de precipitação (NEŠIĆ, 2007). A formação de filme de FeCO₃ afeta a taxa de corrosão, como pode ser observado comparando a Figura 5.3 com a Figura 5.14 em condições sem

adição de inibidor.

Tabela 5.9: Eficiência de inibição dos testes utilizando as misturas em pH 6,6 após 24 horas.

Misturas (ABC)	1 (LLL)	2 (HHH)	6 (LHH)
Dados de corrosão uniforme: eficiência de inibição (%)	76%	99 %	99 %

5.1.5. Análise da morfologia de superfície em pH 6,6

A Figura 5.15 apresenta imagem obtida em MEV de uma amostra após um teste em branco e a Figura 5.16 corresponde à análise em MEV e interferometria para as três misturas. Os resultados de interferometria mostraram pites na superfície somente quando a Mistura 1 foi usada.

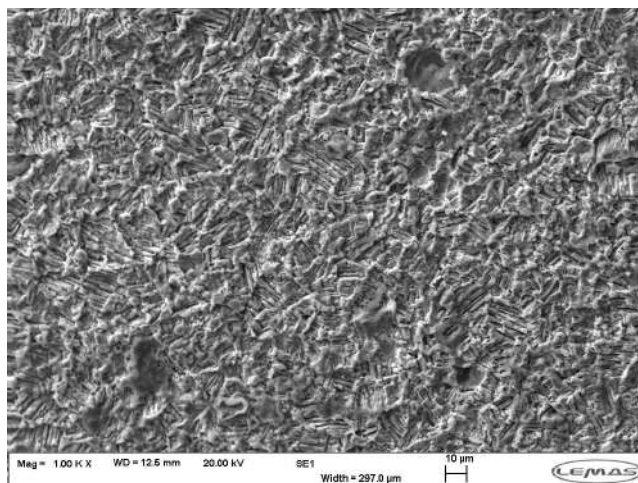
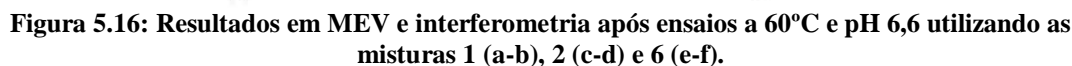


Figura 5.15: Análise em MEV após 24 horas de ensaio a 60°C e pH 6,6 sem adição de inibidor.



5.1.6. Comparação dos resultados obtidos em pH 3,8 e pH 6,6

No início dos testes, antes da adição das misturas (tempo de pré-corrosão), é possível verificar, a partir da Figura 5.3 e da Figura 5.14, que o valor da taxa de corrosão é menor em pH 6,6 do que em pH 3,9. É sabido que o valor do pH tem uma influência substancial sobre a taxa de corrosão. Nos sistemas sem ajuste de pH, a reação de redução de íons H^+ é relevante e tem efeito direto sobre a taxa de corrosão. Há uma mudança na superfície da amostra dependendo do valor do pH da solução à qual ela está exposta. Em pH 3,9, o carbeto de ferro (Fe_3C) é comumente observado na superfície de aço carbono

após corrosão por CO₂. E em um maior valor de pH há a formação de filme de FeCO₃, devido à menor solubilidade de FeCO₃. Portanto, em pH 6,6 pode ocorrer a formação de filmes protetores e uma diminuição da taxa de corrosão com o tempo (NEŠIĆ, 2007; PESSU *et al.*, 2015).

No entanto, é possível observar na Figura 5.14 que a formação do filme não pode ser identificada em medidas de LPR antes de cerca de 7 horas, quando a taxa de corrosão em condições em branco começa a diminuir. Esse comportamento é consistente com as observações de outros autores, que mostram a nucleação de cristais de FeCO₃ na superfície de aço após 7 horas do início do teste (PESSU *et al.*, 2015).

Considerando a adição dos inibidores e os resultados nos dois diferentes valores de pH, é possível observar que todas as misturas resultaram em uma inibição mais eficiente em pH 6,6 do que em pH 3,9. A Mistura 2 é eficiente na inibição da corrosão uniforme e localizada nas condições testadas, tanto em pH 3,9, quanto em pH 6,6. Quando a Mistura 1 foi utilizada, não houve a ocorrência de pites na superfície em pH 3,9, mas foi possível observar pites em pH 6,6. Isso pode ser devido a proteção não uniforme de filmes na superfície. Os resultados utilizando a Mistura 6 foram melhores tanto na eficiência de inibição generalizada quanto na corrosão localizada, em pH 6,6. A Tabela 5.10 resume as observações. Portanto, é possível concluir que a eficiência de um inibidor a um valor de pH não garante eficiências similares em outros valores de pH.

Tabela 5.10: Comparação dos resultados obtidos utilizando misturas 1, 2 e 6 em pH 3,8 e pH 6,6.

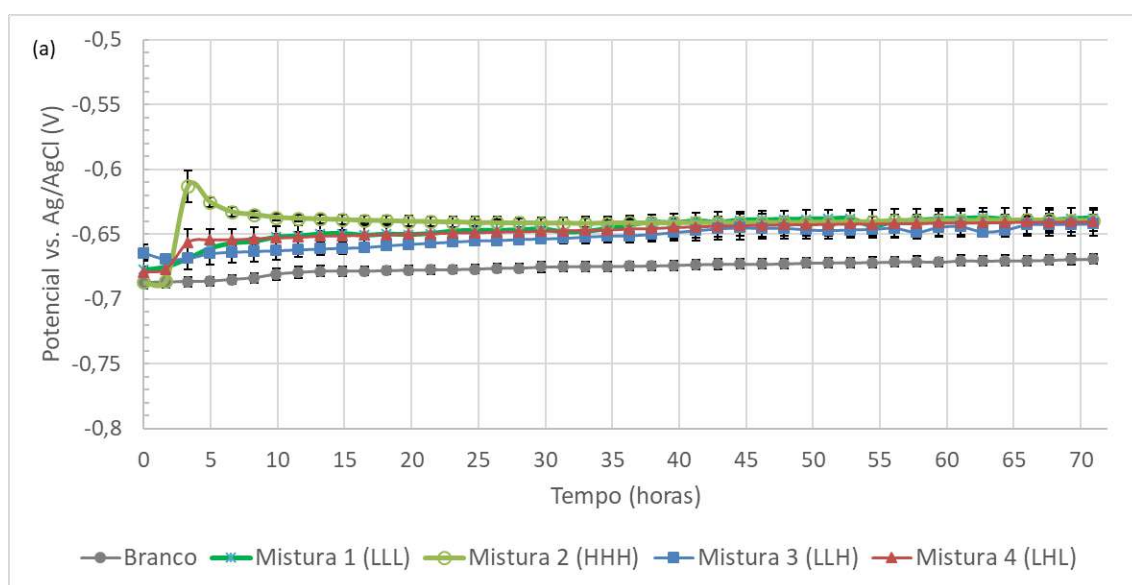
Mistura	pH 3,8	pH 6,6
1 (LLL)	Eficiência de inibição: 53%	Eficiência de inibição: 76%
	Sem pites	Pites
2 (HHH)	Eficiência de inibição: 97%	Eficiência de inibição: 99%
	Sem pites	Sem pites
6 (LHH)	Eficiência de inibição: 76%	Eficiência de inibição: 99%
	Pites e corrosão localizada	Sem pites

5.2. Ensaios de 72 horas - sistemas estáticos

Esta subseção apresenta os resultados obtidos nos ensaios com duração de 72 horas, em pH 3,9. Esses ensaios mais longos foram realizados com o objetivo de verificar a continuidade e estabilidade da inibição da corrosão pelas oito misturas com o tempo. A partir dos resultados eletroquímicos, foram realizadas análises qualitativas e estatísticas de dados de corrosão generalizada. Para avaliar o efeito na superfície das amostras, foram realizadas análises em MEV e microscópio confocal. Posteriormente, considerando esses resultados, a mistura de maior eficiência foi utilizada em testes utilizando amostras com filme de FeCO_3 pré-formado em autoclave. A avaliação qualitativa de dados de corrosão generalizada e a análise de superfície de amostras testadas também foram realizadas nessa condição.

5.2.1. Corrosão uniforme: eficiência das misturas de inibidores

A Figura 5.17 mostra os resultados de OCP com o tempo quando as misturas 1 a 8 foram utilizadas. Cada mistura de inibidores foi administrada à solução de teste após 2 horas de pré-corrosão. Os valores de OCP seguiram a mesma tendência observada nos ensaios de 24 horas, apresentando um aumento no potencial, seguido por uma estabilização. As misturas de inibidores mantiveram maiores valores de OCP, em comparação ao branco, até o final do experimento.



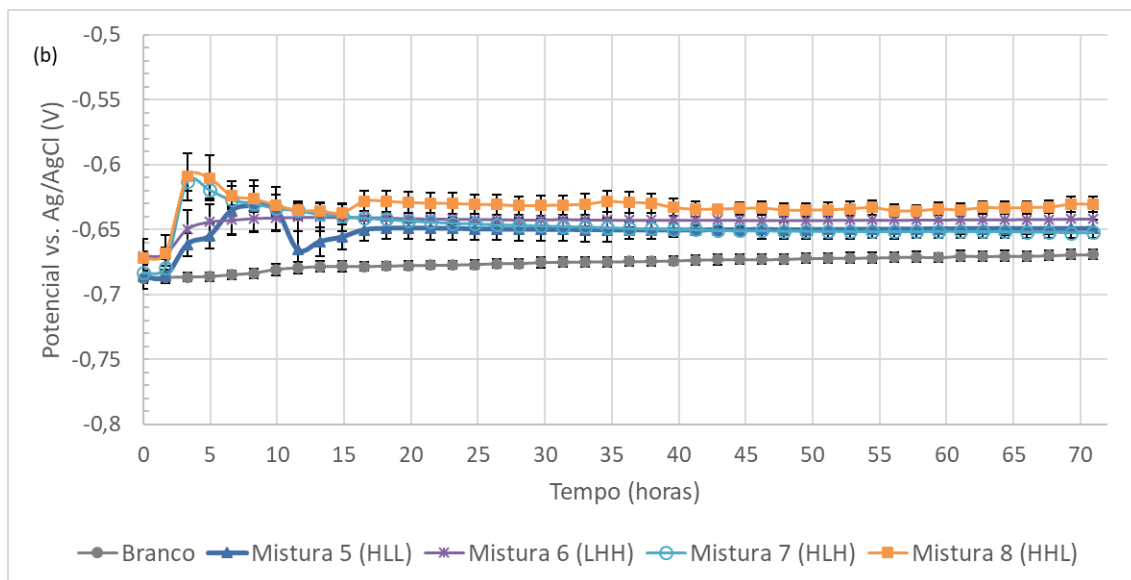


Figura 5.17: Resultados de OCP obtidos em 72 horas de ensaio utilizando aço carbono X65 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO₂ a 60 °C e sem ajuste de pH (a) branco e misturas 1-4; (b) branco e misturas 5-8.

Obtidos a partir de medidas de impedância eletroquímica, os diagramas de Nyquist são apresentados na Figura 5.18. É possível verificar uma grande variação dos diâmetros dos arcos capacitivos ao longo do tempo e comparando as diferentes misturas. Algumas condições apresentam curvas de impedância formadas por um arco capacitivo e um indutivo; Comportamento semelhante foi verificado por NGOBIRI *et al.* (2015), onde gráficos de impedância do aço estudado de dutos em oleodutos de petróleo foram caracterizados por um circuito capacitivo em alta frequência e um circuito indutivo em baixa frequência, sendo a corrosão controlada principalmente pelo processo de transferência de carga. Em outras condições, como na utilização da mistura 2, dois arcos capacitivos foram obtidos, o que reflete a mudança de mecanismo que ocorre dependendo do período do ensaio e da mistura empregada. O arco indutivo que pode ser visualizado em algumas condições, como nas curvas relacionadas aos ensaios em branco, é causado pelo processo de relaxamento devido à adsorção de espécies, como Cl^-_{ads} e H^+_{ads} na superfície do eletrodo. O segundo arco capacitivo pode representar um filme formado pelo inibidor ou pelo produto de corrosão (ZHANG *et al.*, 2016; NGOBIRI *et al.*, 2015).

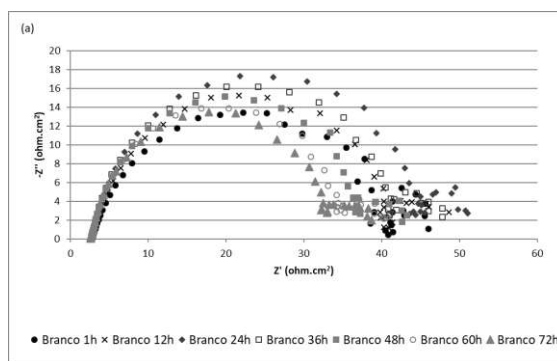
A Figura 5.18 (a) mostra as curvas relacionadas aos ensaios sem adição de inibidor, após 1h, 12h, 24h, 36h, 48h, 60h e 72h de experimento. Observa-se que há um aumento do diâmetro do arco capacitivo, seguido de uma redução, com o tempo. Em frequências mais baixas, há a presença de um pequeno arco indutivo, seguido por um

comportamento capacitivo. A diminuição do diâmetro do arco capacitivo reflete um aumento da taxa de corrosão com o tempo.

A partir da Figura 5.18 (b) há a adição de uma determinada mistura de inibidor após 2 horas de ensaio. É possível verificar na Figura 5.18 (b) que a adição da Mistura 1 (LLL) modifica o mecanismo resultando em dois arcos capacitivos, não sendo mais possível verificar o comportamento indutivo nas curvas a partir de 36 horas. As curvas da Figura 5.18 (b) e da Figura 5.18(e), relacionada à Mistura 4, apresentam comportamento semelhante entre si e, também, se comparadas com as curvas da Figura 5.18 (a): há um aumento do diâmetro do arco capacitivo, seguido de uma redução com o tempo, mostrando que o inibidor reduz a taxa de corrosão, mas que essa proteção não se mantém.

A Figura 5.18 (c) mostra as curvas relacionadas aos ensaios utilizando a Mistura 2 (HHH). Nessa figura é possível verificar, ao contrário das anteriores, que o diâmetro do arco capacitivo aumenta com o tempo, significando a redução da taxa de corrosão ao longo do experimento. Os valores de resistência de polarização também são maiores se comparados aos gráficos anteriores, refletindo uma eficiência de inibição maior. Nas curvas após a adição da Mistura 2 (HHH), é possível verificar a ocorrência de dois arcos capacitivos. As misturas 7 (HLH) e 8 (HHL) apresentaram tendência similar.

Em relação à adição da Mistura 3 (LLH), Figura 5.18 (d), observa-se um aumento dos diâmetros dos arcos capacitivos, nas primeiras horas de ensaio, seguido por uma estabilização do tamanho do mesmo. Assim como nos gráficos anteriores, as curvas relacionadas aos ensaios com a Mistura 3 (LLH) também apresentam dois arcos capacitivos. As misturas 5 (HLL) e 6 (LHH) tiveram comportamento similar.



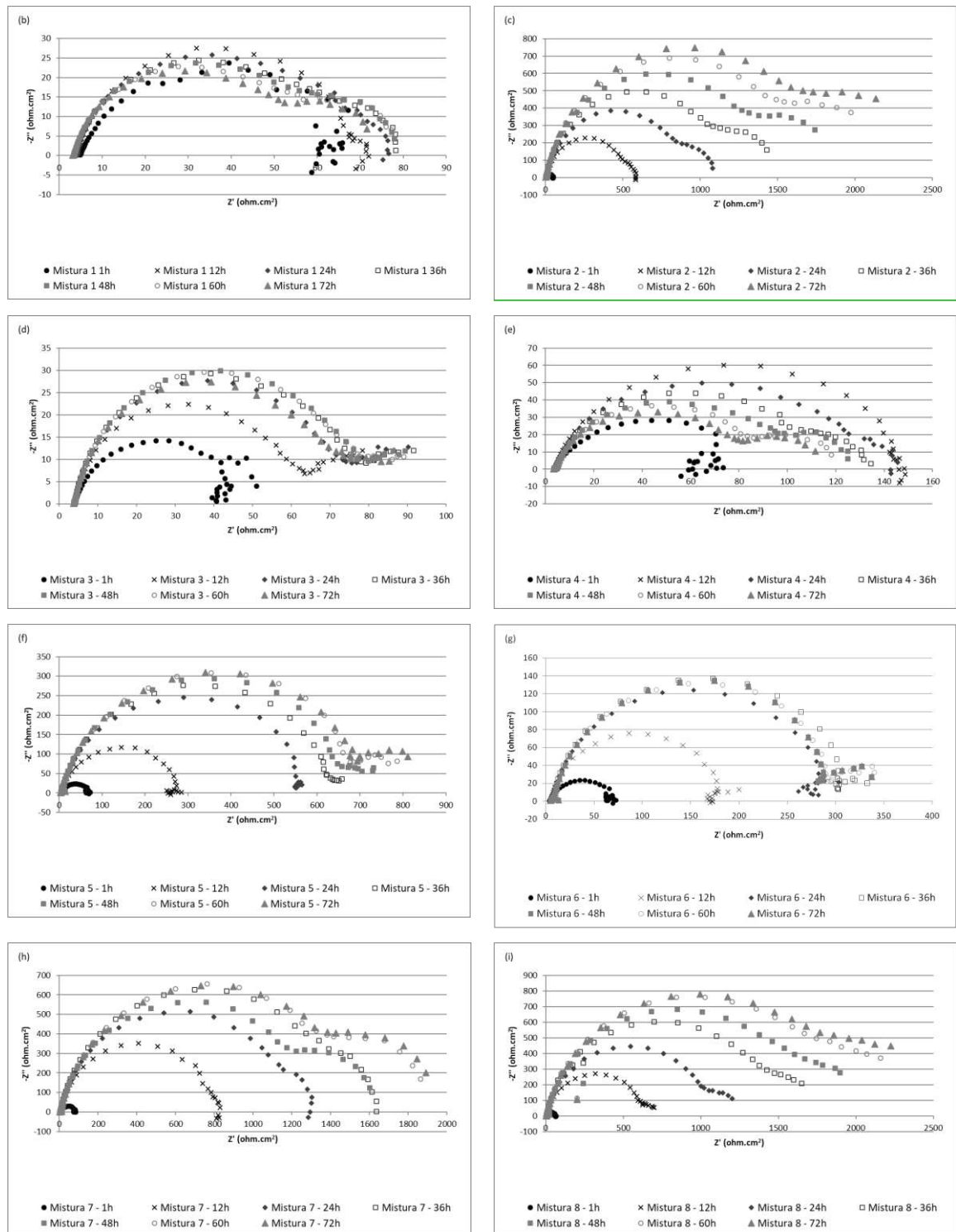


Figura 5.18: Diagramas de Nyquist após 1h, 12h, 24h, 36h, 48h, 60h e 72h de ensaio, obtidos utilizando aço carbono X65 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO₂ a 60 °C e sem ajuste de pH em (a) branco; (b) mistura 1; (c) mistura 2; (d) mistura 3; (e) mistura 4; (f) mistura 5; (g) mistura 6; (h) mistura 7 e (i) mistura 8.

Para uma melhor visualização, a Figura 5.19 apresenta as curvas de Nyquist de todas as misturas após 72 horas de ensaio. Para a configuração de um circuito equivalente,

é preciso considerar que, quando um eletrodo é imerso na solução eletrolítica, uma dupla camada é formada na superfície, se traduzindo em resistência à transferência de carga (R_{ct}) e capacitância da dupla camada (C_{dl}). Quando ocorrem arcos indutivos, a indutância (L) e sua resistência (R_L) também devem ser inseridas no circuito. Após a adição de inibidores, um filme inibidor pode ser formado na superfície, tendo como consequência a inclusão de R_f e C_f nos circuitos. Um segundo arco capacitivo pode ser formado na ausência de inibidor, correspondendo ao produto de corrosão, conforme já mencionado. Nesse caso, deve-se considerar R_{pc} e C_{pc} , a resistência e a capacitância do produto de corrosão (ZHANG *et al.*, 2016).

Portanto, é possível verificar que a curva relacionada ao ensaio em branco pode ser representada pelo circuito mostrado na Figura 5.20 (a). As curvas provenientes dos ensaios com inibidor podem ser representadas pelo circuito que consta na Figura 5.20 (b). Comportamento semelhante em soluções com e sem inibidor foi encontrado por ZHANG *et al.* (2016).

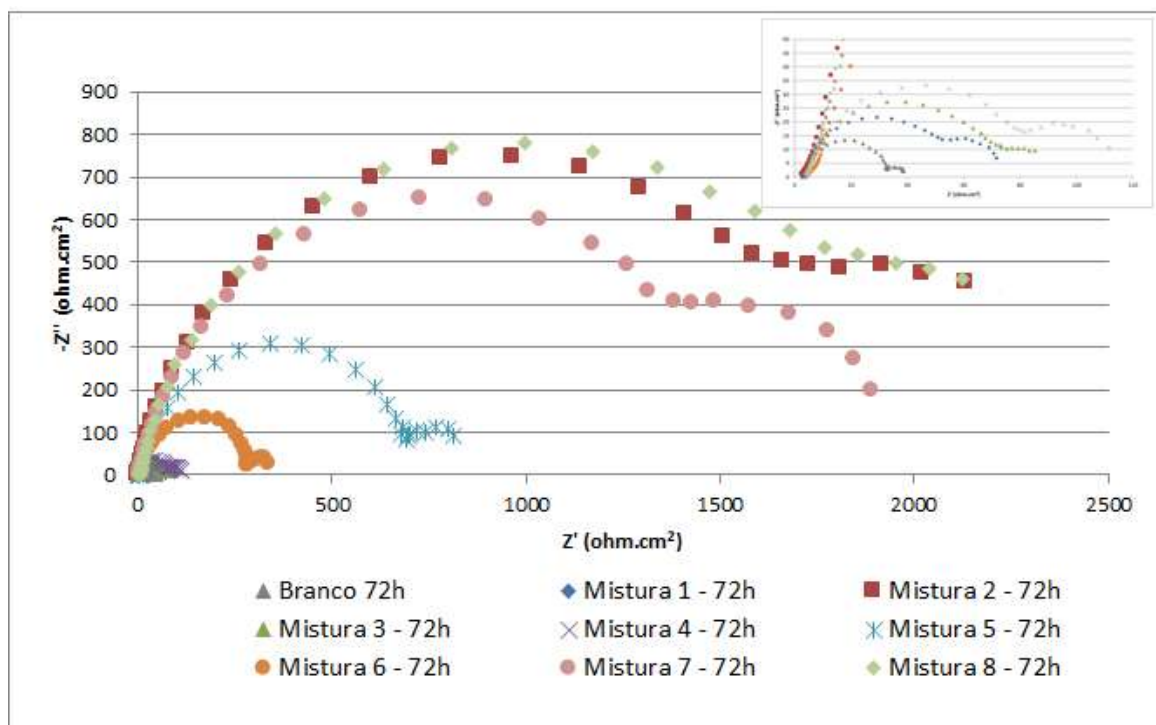


Figura 5.19: Diagramas de Nyquist após 72h de ensaio, obtidos utilizando as oito misturas de inibidores de corrosão para o aço carbono X65 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO₂ a 60 °C e sem ajuste de pH.

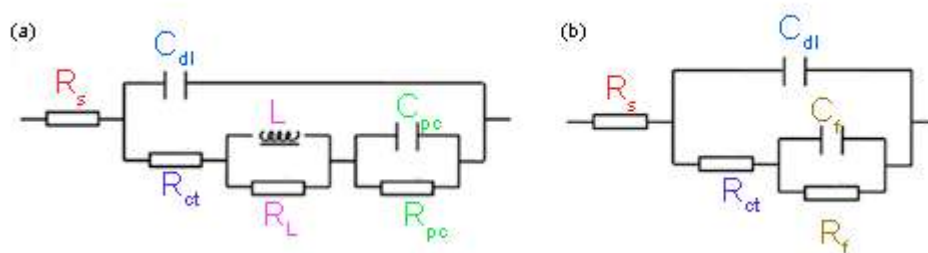


Figura 5.20: Circuitos equivalentes aos resultados de impedância eletroquímica encontrados nos ensaios estáticos após 72 horas: (a) ensaios em branco e (b) ensaios com inibidores. Figura adaptada de ZHANG *et al.* (2016).

A Tabela 5.11 apresenta os dados de resistência obtidos a partir das medidas de impedância eletroquímica e a Tabela 5.12 mostra os valores de eficiência de inibição obtidos após 72 horas de ensaio e calculados a partir dos valores de resistência apresentados.

Tabela 5.11: Parâmetros obtidos a partir das medidas de impedância eletroquímica após 72 horas de ensaio.

Mistura	$R_s (\Omega \text{ cm}^2)$	$R_{ct} (\Omega \text{ cm}^2)$	$R_L (\Omega \text{ cm}^2)$	$R_{pe} (\Omega \text{ cm}^2)$	$R_f (\Omega \text{ cm}^2)$	$R_t (\Omega \text{ cm}^2)$
Branco	3,11	29,22	1,47	4,89		35,58
Mistura 1	3,14	50,25			18,20	68,45
Mistura 2	2,46	1584,25			548,32	2132,57
Mistura 3	3,71	69,66			11,86	81,52
Mistura 4	3,38	78,12			30,02	108,14
Mistura 5	4,00	689,53			118,04	807,57
Mistura 6	4,82	282,69			49,84	332,53
Mistura 7	4,01	1378,94			509,05	1887,99
Mistura 8	4,69	1763,47			354,13	2117,60

Tabela 5.12: Eficiência de inibição após 72 horas calculada a partir dos dados de impedância eletroquímica.

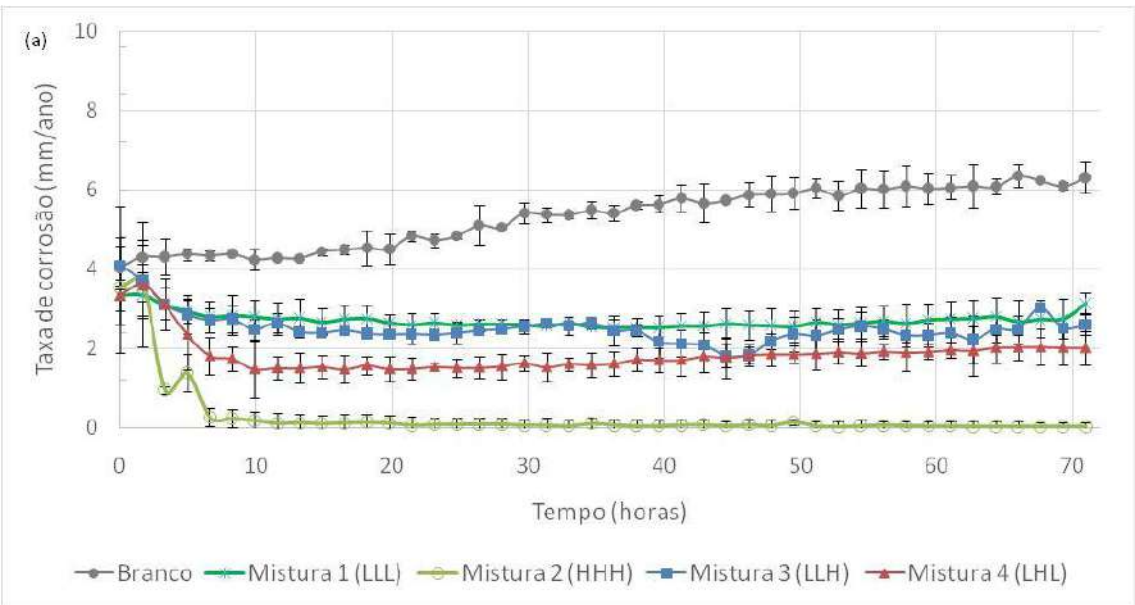
Mistura (ABC)	1 (LLL)	2 (HHH)	3 (LLH)	4 (LHL)	5 (HLL)	6 (LHH)	7 (HLH)	8 (HHL)
Eficiência de inibição	48%	98%	56%	67%	96%	89%	98%	98%

Medidas de LPR também foram realizadas a fim de acompanhar a evolução das taxas de corrosão com o tempo de ensaio. A Tabela 5.13 indica as constantes de Tafel e os coeficientes de Stern-Geary calculados que foram implementados ao converter os valores obtidos nos ensaios de LPR em taxas de corrosão.

Tabela 5.13: Constantes de Tafel e Coeficientes de Stern-Geary nas diferentes misturas em ensaios de 72 horas e em pH 3,9.

	Branco	1 (LLL)	2 (HHH)	3 (LLH)	4 (LHL)	5 (HLL)	6 (LHH)	7 (HLH)	8 (HHL)
β_a (mV/dec)	80	60	80	60	55	100	70	70	50
β_c (mV/dec)	160	120	60	240	240	105	160	160	170
B (mV/dec)	23,16	17,37	14,89	20,84	19,43	22,24	21,14	21,14	16,78

A Figura 5.21 mostra os resultados da taxa de corrosão com o tempo quando as Misturas 1 a 8 foram utilizadas durante 72 horas. As eficiências de inibição de cada mistura são apresentadas na Tabela 5.14.



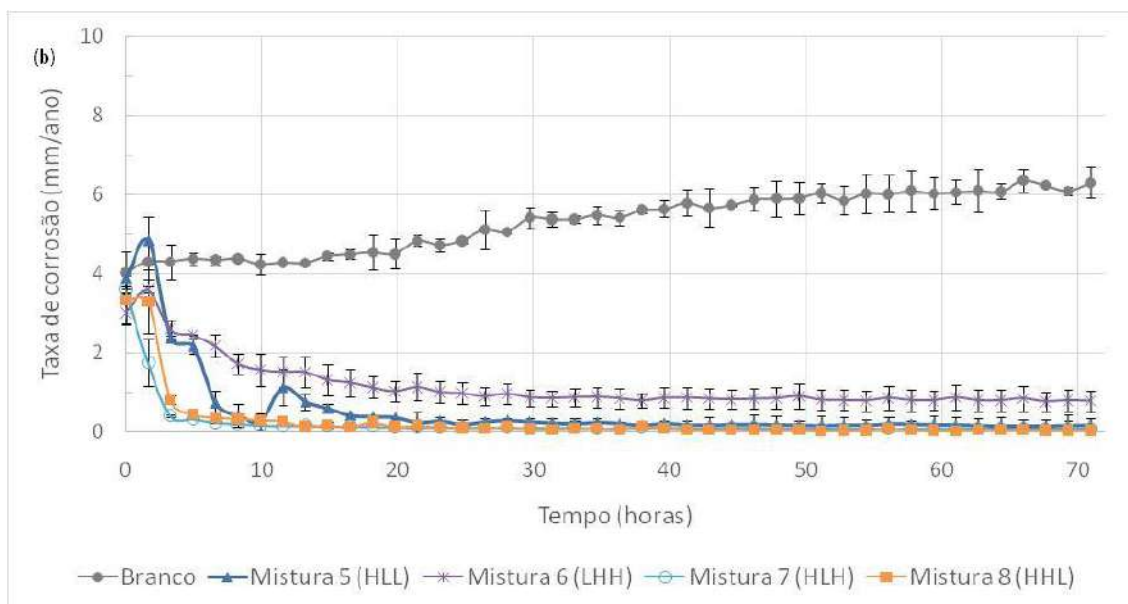


Figura 5.21: Resultados de LPR obtidos, em 72 horas de ensaio, utilizando aço carbono X65 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO₂ a 60 °C e sem ajuste de pH (a) branco e misturas 1-4; (b) branco e misturas 5-8.

Tabela 5.14: Eficiências de inibição dos testes usando as oito misturas.

Mistura (ABC)	1 (LLL)	2 (HHH)	3 (LLH)	4 (LHL)	5 (HLL)	6 (LHH)	7 (HLH)	8 (HHL)
Eficiência de inibição	50%	99%	59%	68%	97%	88%	98%	99%

As eficiências de inibição resultantes dos ensaios de LPR foram bastante próximas às calculadas por meio de dados de impedância eletroquímica. Para melhor entendimento, a análise qualitativa será realizada em seção subsequente e considerará os valores obtidos nos ensaios de LPR, visando padronizar com a análise descrita nos ensaios de 24 horas apresentados anteriormente.

5.2.1.1. Análise dos efeitos dos componentes A, B e C

Na mistura 1 todos os componentes estão em nível baixo e isso resulta em uma menor eficiência de inibição, apenas 50%. O aumento do nível do componente derivado de amina quaternária, resulta no crescimento na eficiência de inibição de 50% a 59% (Mistura 3); aumentando o nível do derivado de imidazolina, a eficiência de inibição aumenta de 50% para 68% (Mistura 4); e quando o nível de derivado de éster fosfato aumenta, a eficiência de inibição é ampliada de 50% para 97% (Mistura 5).

Quando todos os componentes estão em seus níveis mais altos, a inibição da corrosão é maior, atingindo 99% (Mistura 2). Diminuindo o nível do derivado de éster fosfato (A), a eficiência de inibição diminui de 97% para 88% (Mistura 6). Quando os níveis de A e C são mantidos elevados e o nível de derivado de imidazolina (B) é diminuído (Mistura 7 – 98%) e quando os níveis de A e B são mantidos elevados e o derivado de amina quaternária (C) é reduzido (Mistura 8 - 99%), não há mudança significativa na eficiência de inibição da corrosão uniforme.

Em comparação com os resultados obtidos nos experimentos com 24 horas, os ensaios longos mostraram que não houve mudança na tendência das eficiências de inibição em relação aos ensaios mais curtos. É possível verificar que as maiores eficiências são alcançadas, novamente, com as misturas 2 (HHH), 7 (HLH) e 8 (HHL), quando o nível do derivado de éster fosfato (A) é alto. Isso leva a concluir que o componente A é o mais influente na inibição da corrosão. O derivado de imidazolina reduz a taxa de corrosão, mas essa redução é mais eficaz quando os outros componentes não estão simultaneamente no nível mais alto na mistura. Ademais, a amina quaternária novamente parece ser a menos influente na inibição da corrosão, já que uma variação do nível de C leva a uma menor alteração na eficiência de inibição. Em resumo, as misturas 1, 3 e 4 tiveram suas eficiências de inibição diminuídas com o tempo, e as misturas 2, 5, 6, 7 e 8 aumentaram suas eficiências. A Tabela 5.15 mostra as eficiências de inibição nos ensaios de 24 e 72 horas.

Tabela 5.15: Eficiências de inibição dos testes após 24 e 72 horas utilizando as oito misturas.

Misturas (ABC)	1 (LLL)	2 (HHH)	3 (LLH)	4 (LHL)	5 (HLL)	6 (LHH)	7 (HLH)	8 (HHL)
Eficiências de inibição após 24 horas	53%	97 %	66 %	78 %	89 %	76 %	95 %	96 %
Eficiências de inibição após 72 horas	50%	99%	59%	68%	97%	88%	98%	99%

Esses ensaios estáticos mais longos mostraram que a maioria das misturas, em especial as que possuem o derivado de éster fosfato em altas concentrações, é estável e oferece proteção à corrosão durante as 72 horas testadas.

5.2.1.2. Análise Estatística: Efeitos de A, B e C e suas interações

A Tabela 5.16 mostra a contribuição de cada componente e suas interações sobre a corrosão uniforme calculada pela análise de variância, a partir dos valores finais de taxa de corrosão (mostrado anteriormente na Figura 5.21). O componente A contribuiu significativamente para a inibição da corrosão uniforme, seguido do componente B e da interação AB. O componente C e as interações AC, BC e ABC apresentaram uma porcentagem de contribuição inferior a 5% cada, demonstrando uma contribuição menor para a inibição da corrosão.

Tabela 5.16: Contribuições de cada componente e suas interações na inibição da corrosão uniforme.

Interações	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
Contribuição (%)	73,23	10,59	3,64	8,39	3,04	0,45	0,65

O gráfico de probabilidade semi-normal, utilizado para avaliar quais fatores são mais importantes, é apresentado na Figura 5.22. Os pontos azuis representam efeitos negativos e os pontos laranjas representam efeitos positivos para a equação da taxa de corrosão. Portanto, A, B, C e BC reduzem a taxa de corrosão; e AB, AC e ABC atuam aumentando a taxa de corrosão.

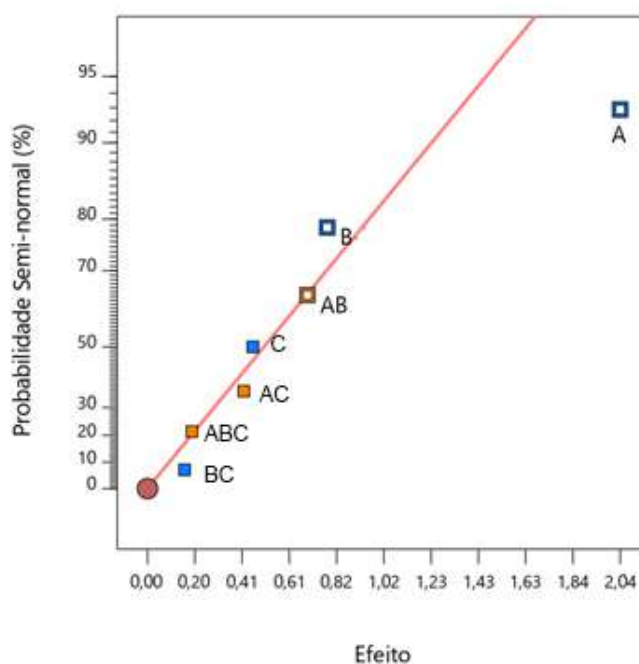


Figura 5.22: Gráfico de probabilidade semi-normal, mostrando os efeitos dos componentes e suas interações na inibição da corrosão uniforme em ensaios estáticos após 72 horas.

Considerando a identificação dos componentes que têm um efeito significativo desenvolveu-se uma relação empírica para a inibição da corrosão uniforme nessas condições. A partir desta equação, é possível calcular uma taxa de corrosão aproximada para este sistema para um determinado nível de A e B. Os níveis devem ser especificados em porcentagem na equação 5.3. Um gráfico de contorno 2D dessa relação empírica é apresentado na Figura 5.23.

$$TC = 3,35334 - 0,213974*A - 0,120185*B + 0,007591*A*B \quad (5.3)$$

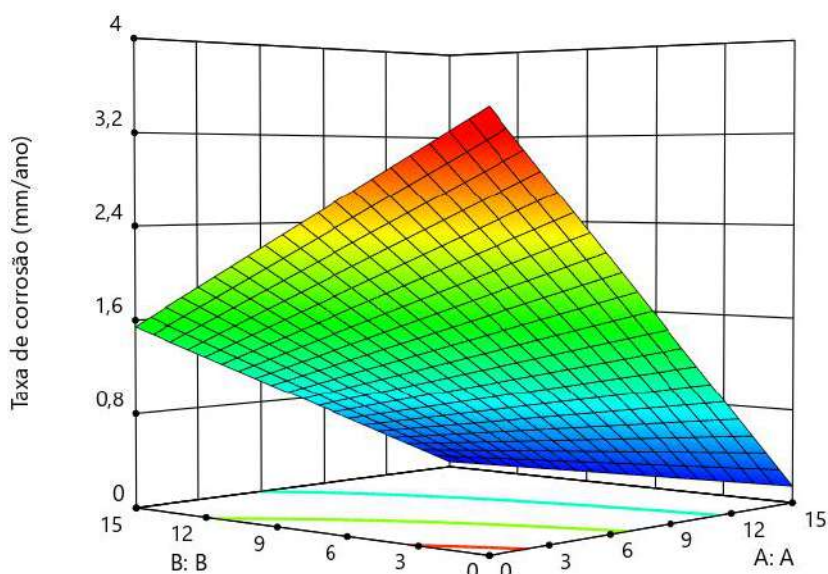


Figura 5.23: Gráfico da relação empírica de inibição da corrosão uniforme em ensaios estáticos após 72 horas.

A equação empírica é importante para otimizar a formulação das misturas. A análise estatística confirmou os resultados qualitativos, mostrando, novamente, que o derivado de éster fosfato (A) tem grande influência sobre a inibição, seguido do derivado de imidazolina (B). A Tabela 5.17 mostra as oito taxas de corrosão experimentais e os resultados previstos com base na relação empírica.

Tabela 5.17: Taxas de corrosão experimentais e resultados previstos de todas as oito misturas.

Mistura	Taxa de corrosão final experimental (mm/ano)	Taxa de corrosão prevista (mm/ano)
1 (LLL)	3,13	2,86
2 (HHH)	0,04	0,05
3 (LLH)	2,61	2,86
4 (LHL)	2,01	1,40
5 (HLL)	0,17	0,13
6 (LHH)	0,79	1,40
7 (HLH)	0,10	0,13
8 (HHL)	0,05	0,05

5.2.2. Análise morfológica da superfície

As análises de superfície foram realizadas após 72 horas de testes. A Figura 5.24 mostra imagem obtida em MEV após o ensaio na ausência de inibidor e a Figura 5.25 apresenta imagens de amostras provenientes de ensaios com a utilização de inibidores.

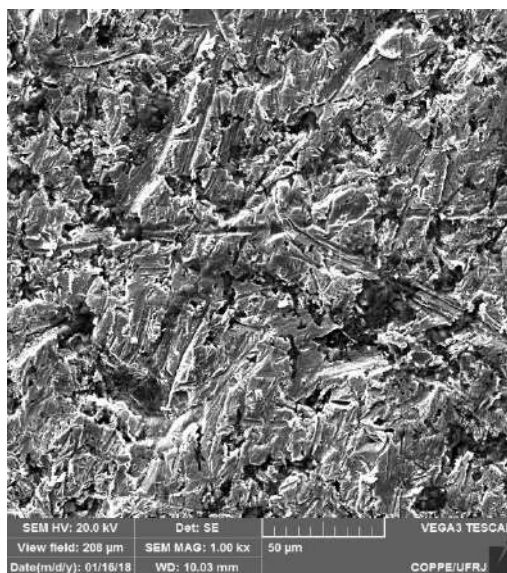
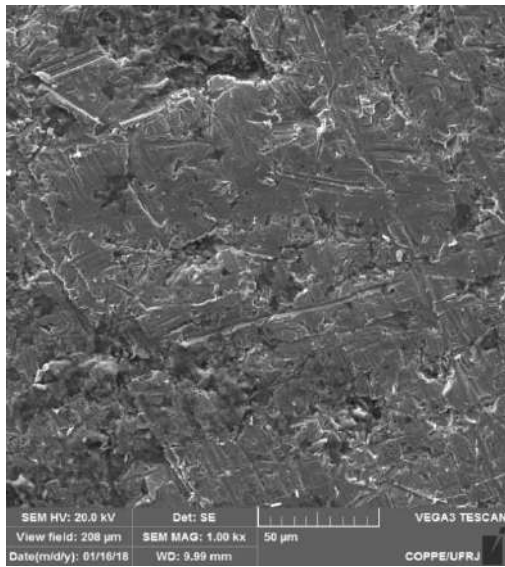
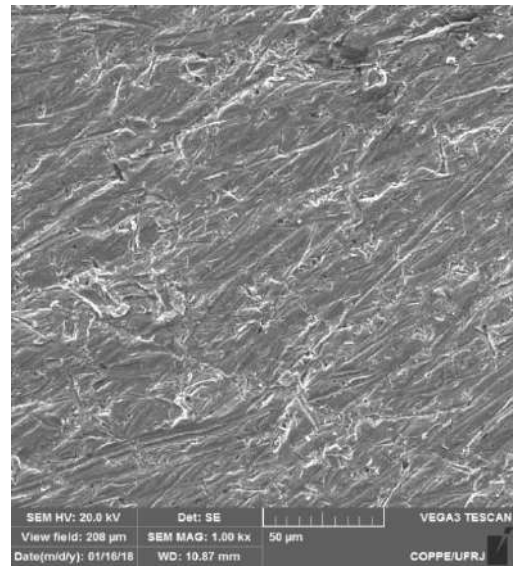


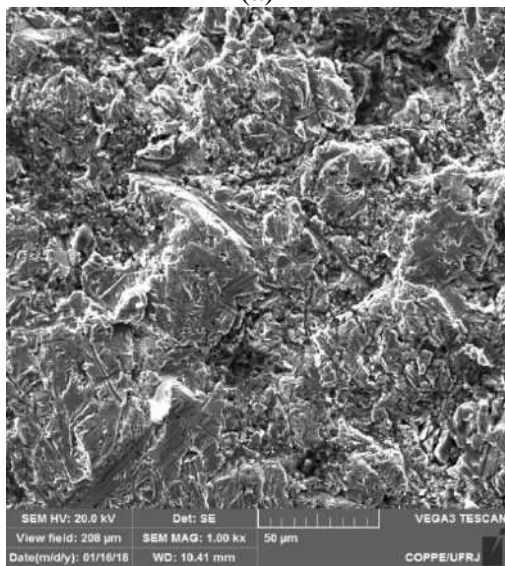
Figura 5.24: MEV da superfície do aço X65 após ensaio de 72 horas a 60 ° C e pH 3,9 e na ausência de inibidor. Magnitude: 1000x.



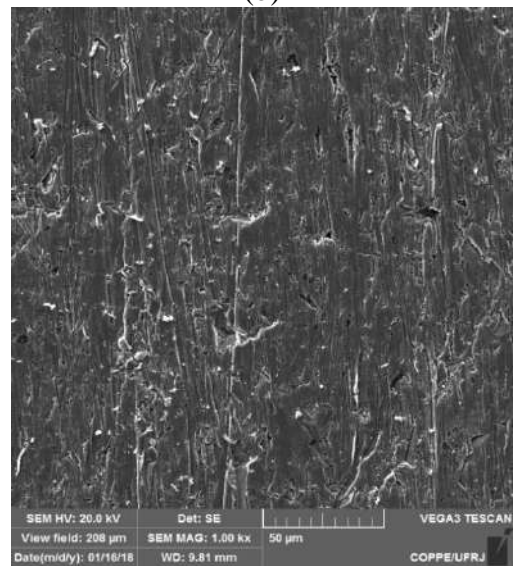
(a)



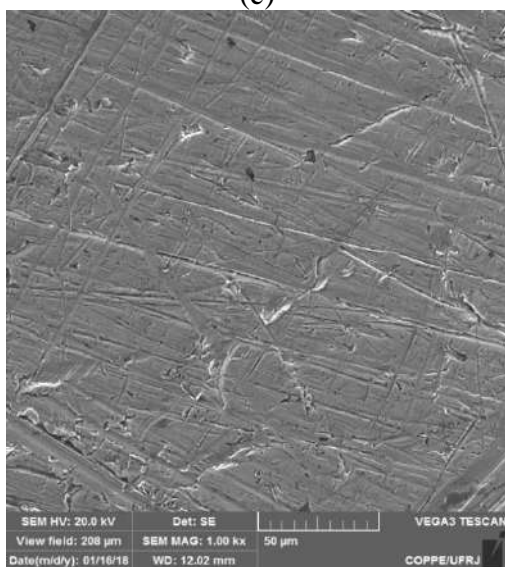
(b)



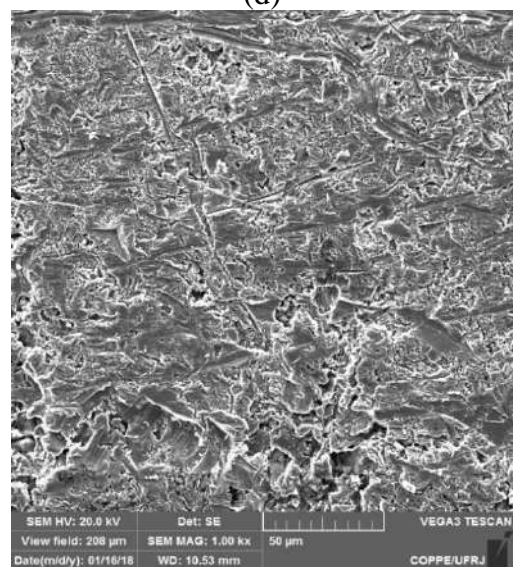
(c)



(d)



(e)



(f)

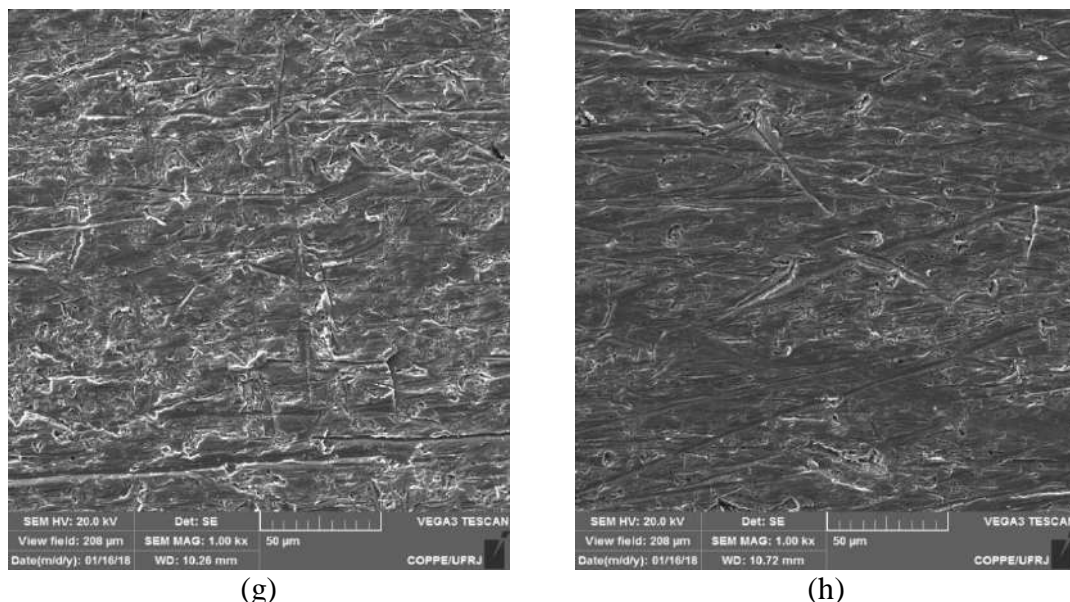


Figura 5.25: MEV da superfície do aço X65 após ensaio de 72 horas a 60 °C e pH 3,9 na presença da mistura (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7 e (h) 8. Magnitude: 1000x.

As imagens de MEV mostram um desgaste significativo nas misturas 1 e 3, estando em coerência com os resultados de eficiência de inibição provenientes das medições eletroquímicas. Nas demais imagens é possível visualizar as marcas originais de polimento na superfície do aço.

Análises também foram realizadas por meio de um microscópio confocal. Primeiramente, uma varredura nos eixos xy foi executada e a imagem 2D do corpo de prova foi gerada. Após, com o auxílio do microscópio, foram selecionados, em média, três pontos de desgaste mais profundos na amostra para medição da profundidade local do dano causado pelo processo de corrosão. A Tabela 5.18 apresenta os dados de profundidade dos pontos avaliados em amostras submetidas às condições sem inibidor e com as oito misturas de inibidor.

Tabela 5.18: Dados de profundidade dos pontos avaliados em amostras submetidas às condições sem inibidor e com as oito misturas de inibidor em ensaios estáticos após 72 horas.

Mistura	Profundidade do ponto (µm)		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
Branco	- 3,78	- 3,70	- 6,51
1 (LLL)	- 20,80	- 11,00	- 7,45
2 (HHH)	- 7,04	- 7,23	- 6,26

3 (LLH)	- 9,81	- 10,70	- 6,25
4 (LHL)	- 5,54	- 7,67	- 5,35
5 (HLL)	-7,79	-7,88	-11,50
6 (LHH)	-7,09	-10,20	-6,91
7 (HLH)	-12,00	-8,67	-4,25
8 (HHL)	-4,35	-7,50	-5,97

As imagens da localização na amostra e do perfil do ponto de maior profundidade, em cada condição, serão apresentadas. Portanto, as figuras a seguir mostram (a) as imagens 2D; (b) as imagens pontuais com níveis de profundidade; e (c) os perfis delimitados nas imagens com níveis de profundidade, em amostras submetidas a ensaios sem inibidor (Figura 5.26) e com as misturas 1 (Figura 5.27), 2 (Figura 5.28), 3 (Figura 5.29), 4 (Figura 5.30), 5 (Figura 5.31), 6 (Figura 5.32), 7 (Figura 5.33) e 8 (Figura 5.34).

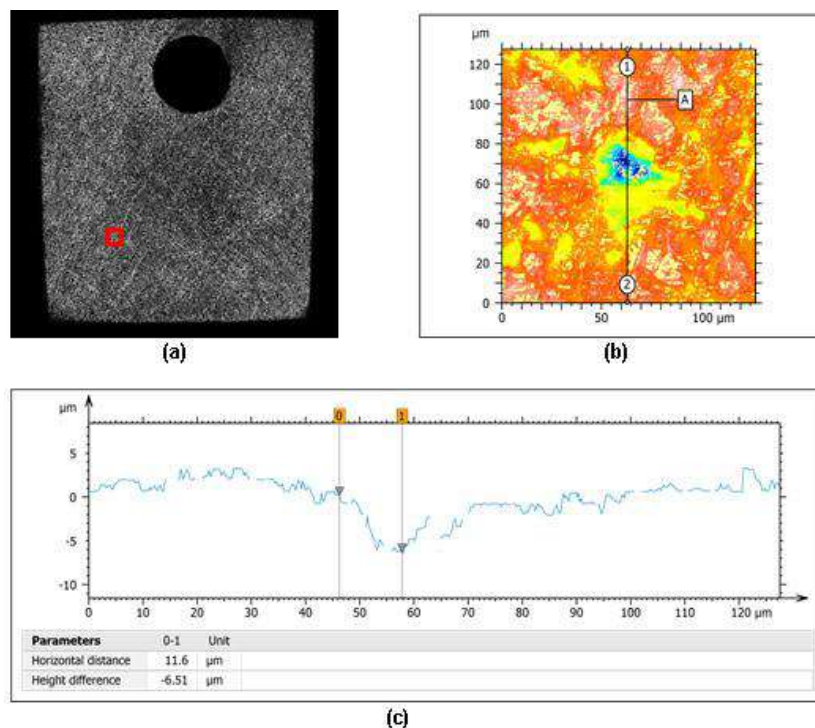


Figura 5.26: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio sem inibidor.

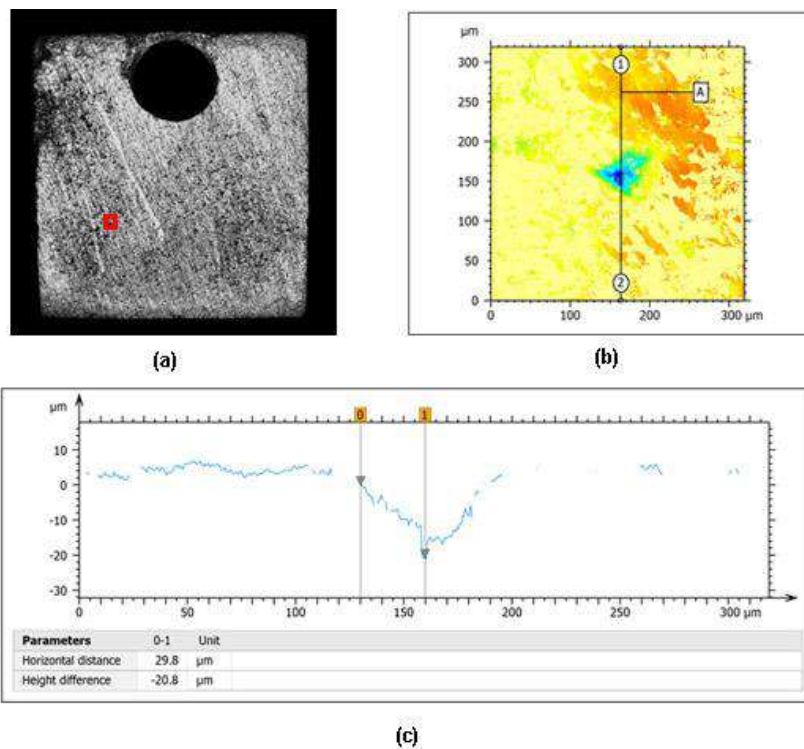


Figura 5.27: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com Mistura 1.

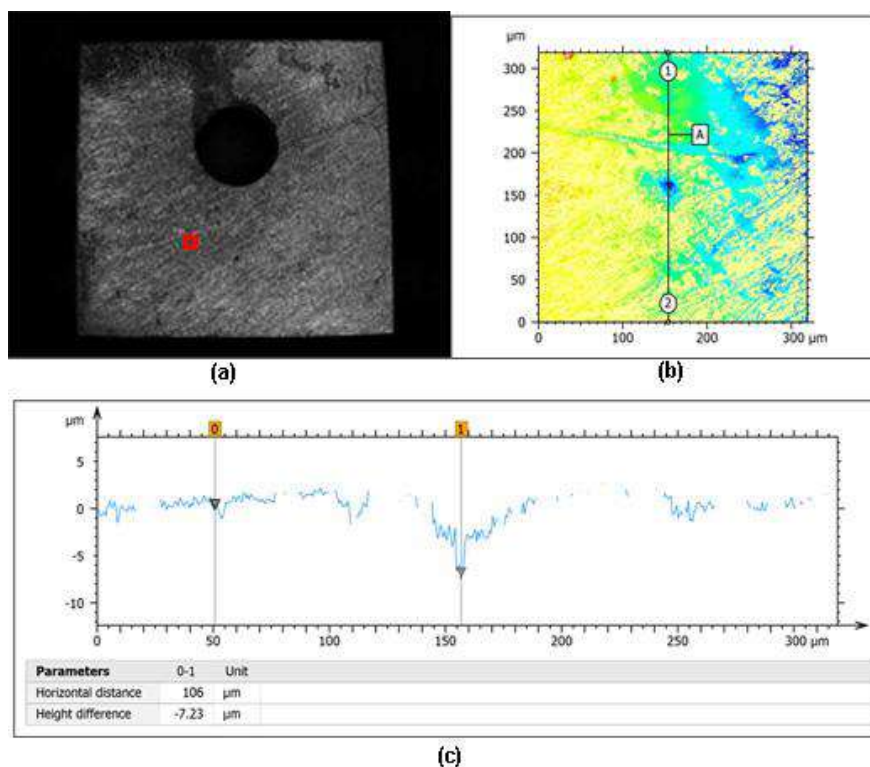


Figura 5.28: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com Mistura 2.

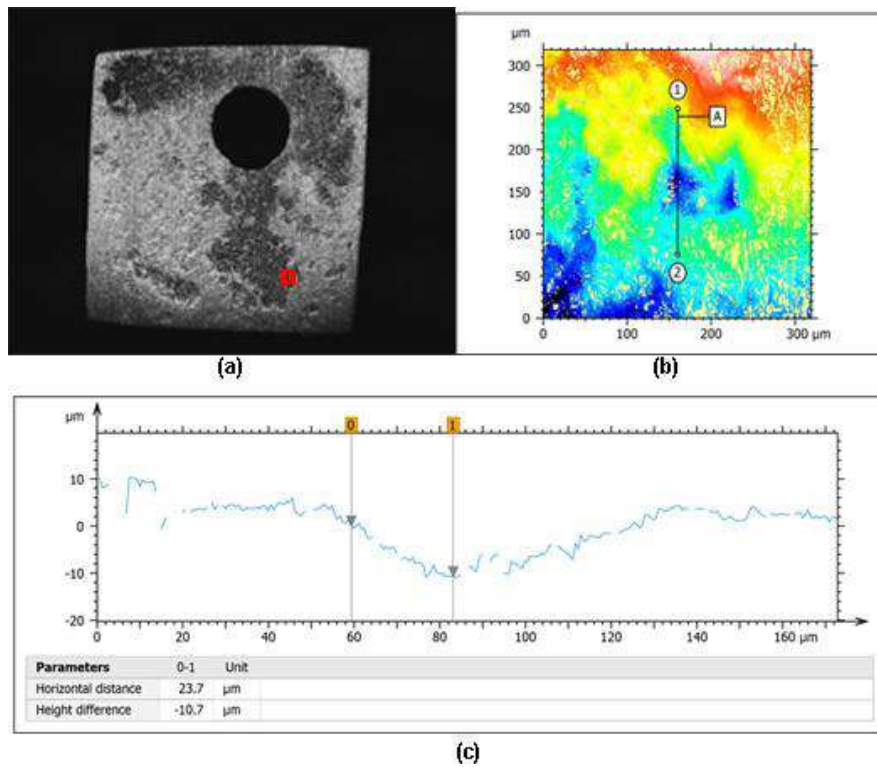


Figura 5.29: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com Mistura 3.

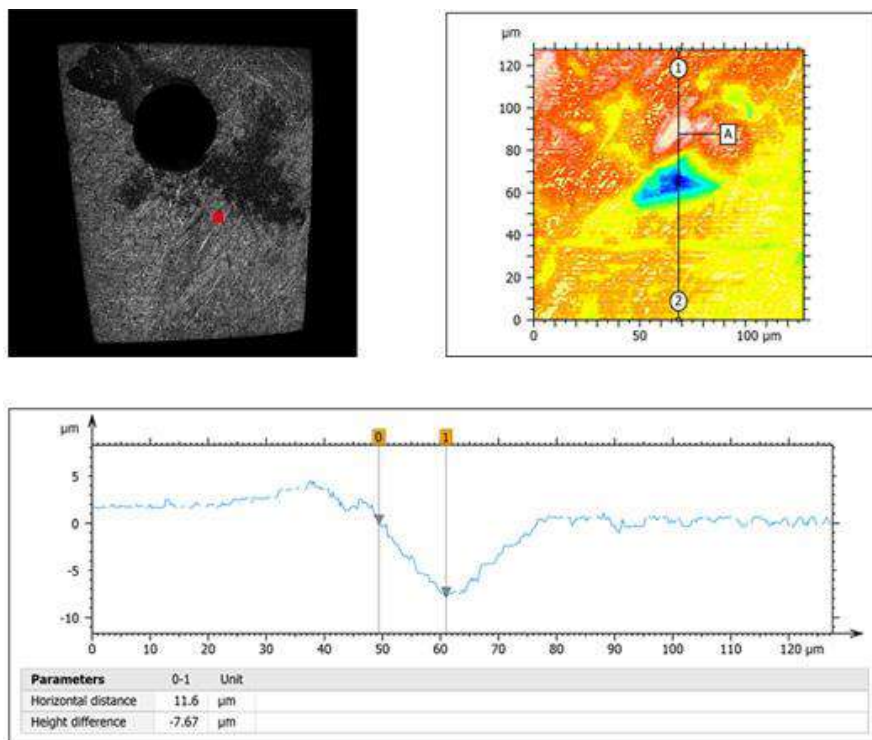


Figura 5.30: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com Mistura 4.

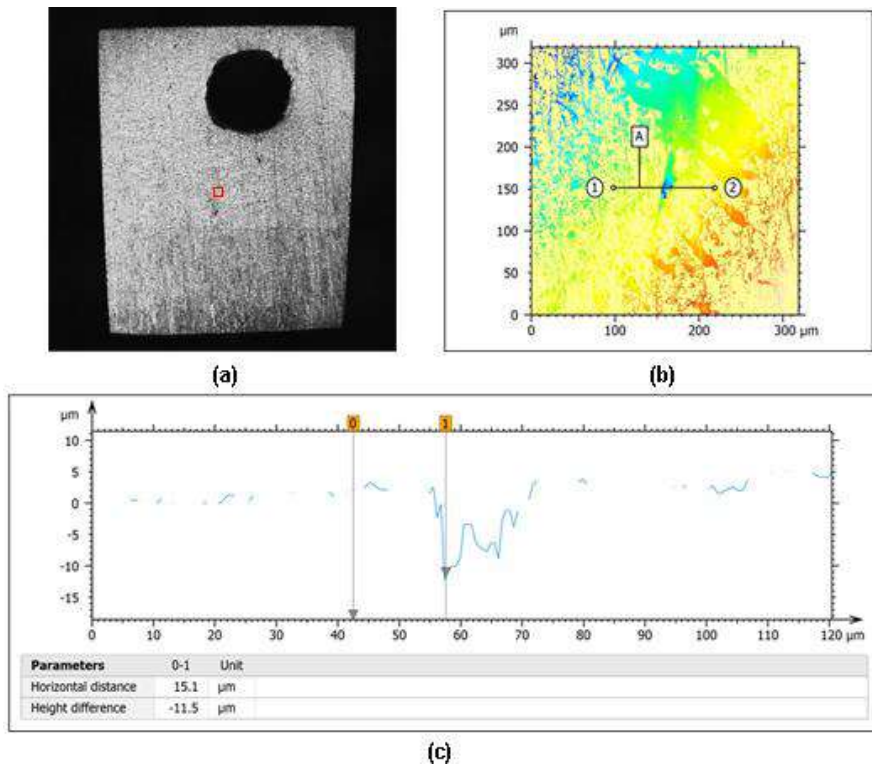


Figura 5.31: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com Mistura 5.

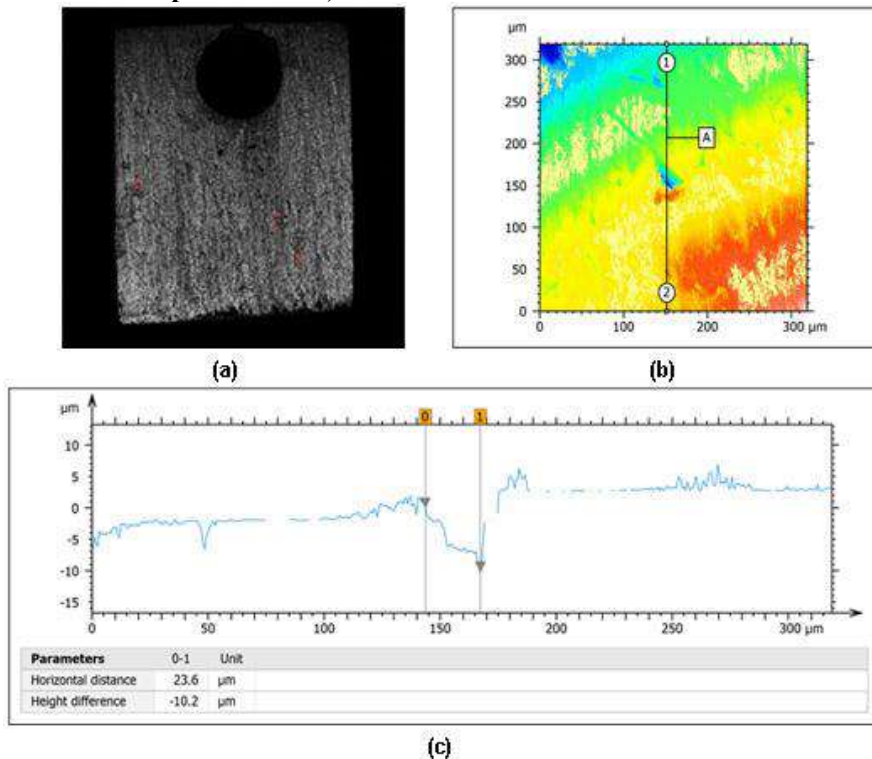


Figura 5.32: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com Mistura 6.

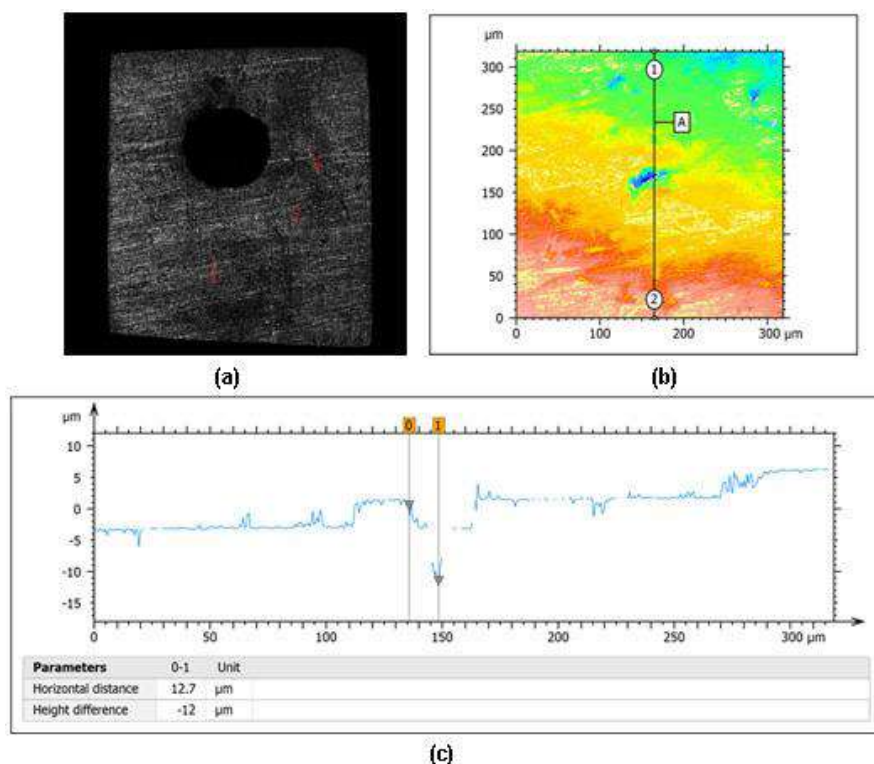


Figura 5.33: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com Mistura 7.

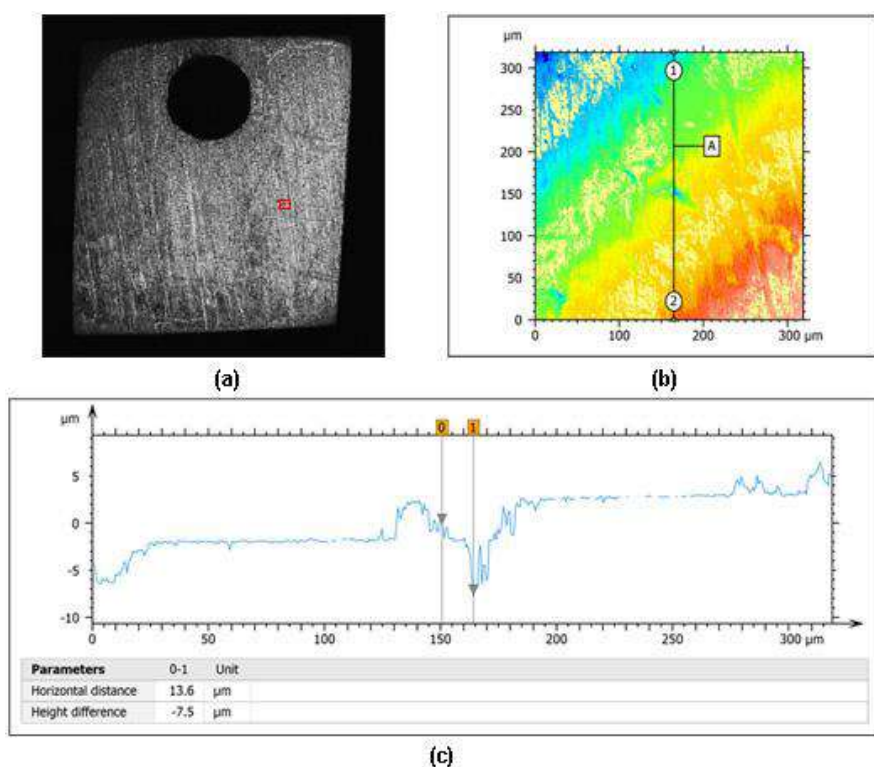


Figura 5.34: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com Mistura 8.

5.2.3. Comparação entre as eficiências das misturas na corrosão uniforme e localizada

A Tabela 5.19 resume a eficiência de inibição da corrosão uniforme e a análise de superfície de cada mistura em pH 3,9 após 72 horas de ensaio.

Tabela 5.19: Comparação de resultados de eficiências de inibição e de superfície obtidos usando cada mistura em pH 3,9 após 72 horas de ensaio.

Mistura	Dados de corrosão uniforme: Eficiência de inibição	Análise de superfície: Maior profundidade
Branco	-----	- 6,51 μm
1 (LLL)	50%	-20,80 μm
2 (HHH)	99%	- 7,23 μm
3 (LLH)	59%	- 10,70 μm
4 (LHL)	68%	- 7,67 μm
5 (HLL)	97%	-11,50 μm
6 (LHH)	88%	-10,20 μm
7 (HLH)	98%	-12,00 μm
8 (HHL)	99%	-7,50 μm

Considerando esses resultados, a maior profundidade é obtida com a utilização da mistura com menor eficiência de inibição da corrosão uniforme (Mistura 1). As misturas que apresentaram menor profundidade em corrosão localizada foram as misturas 2, 8 e 4, sendo que as misturas 8 e 2 apresentaram alta eficiência de inibição da corrosão uniforme. Resultados semelhantes foram obtidos nos ensaios com 24 horas de duração.

5.2.4. Corrosão uniforme em sistema com filme previamente formado na superfície dos corpos de prova: eficiência das misturas de inibidores

Considerando os resultados obtidos nas seções anteriores, foram realizados

experimentos utilizando a mistura 2 com amostras com filme de carbonato de ferro previamente formado na superfície, com o objetivo de verificar a influência do filme na inibição da corrosão com e sem a utilização de inibidor.

A Figura 5.35 mostra os valores de OCP durante o ensaio. Diferente do apresentado anteriormente, os valores de OCP sofrem uma diminuição no início do ensaio, devido, provavelmente, a uma dissolução do filme de carbonato de ferro formado em autoclave. Após, os valores de OCP tendem à estabilização, sendo que a Mistura 2 mantém maiores valores de OCP até o final do experimento.

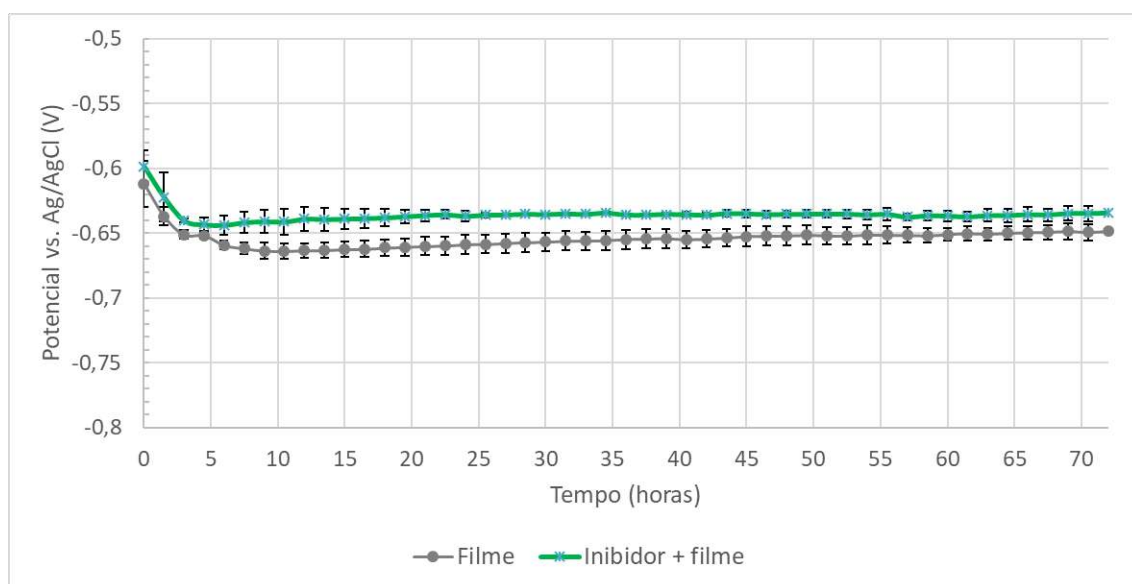


Figura 5.35: Resultados de OCP obtidos em 72 horas de ensaio utilizando aço carbono X65 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO₂ a 60 °C com amostras com filme de FeCO₃ na superfície nas condições: filme e inibidor + filme.

Os diagramas de Nyquist são apresentados na Figura 5.36. A Figura 5.36(a) mostra as curvas relacionadas aos ensaios com filme e sem adição de inibidor, após 1h, 12h, 24h, 36h, 48h, 60h e 72h de experimento. Observa-se que a curva após 1h de ensaio apresenta um arco capacitivo em altas frequências, seguido de outro arco capacitivo, de diâmetro muito maior do que os arcos em momentos posteriores, o que mostra uma perda da eficiência inibidora do sistema, provavelmente relacionada à dissolução do filme de carbonato de ferro. Na Figura 5.36(b), observa-se comportamento semelhante, diferindo-se apenas o fato de que há um discreto aumento nos diâmetros dos arcos capacitivos relacionados aos tempos: 12h, 24h, 36h, 48h, 60h e 72h, o que ocorre, provavelmente,

devido à ação do inibidor.

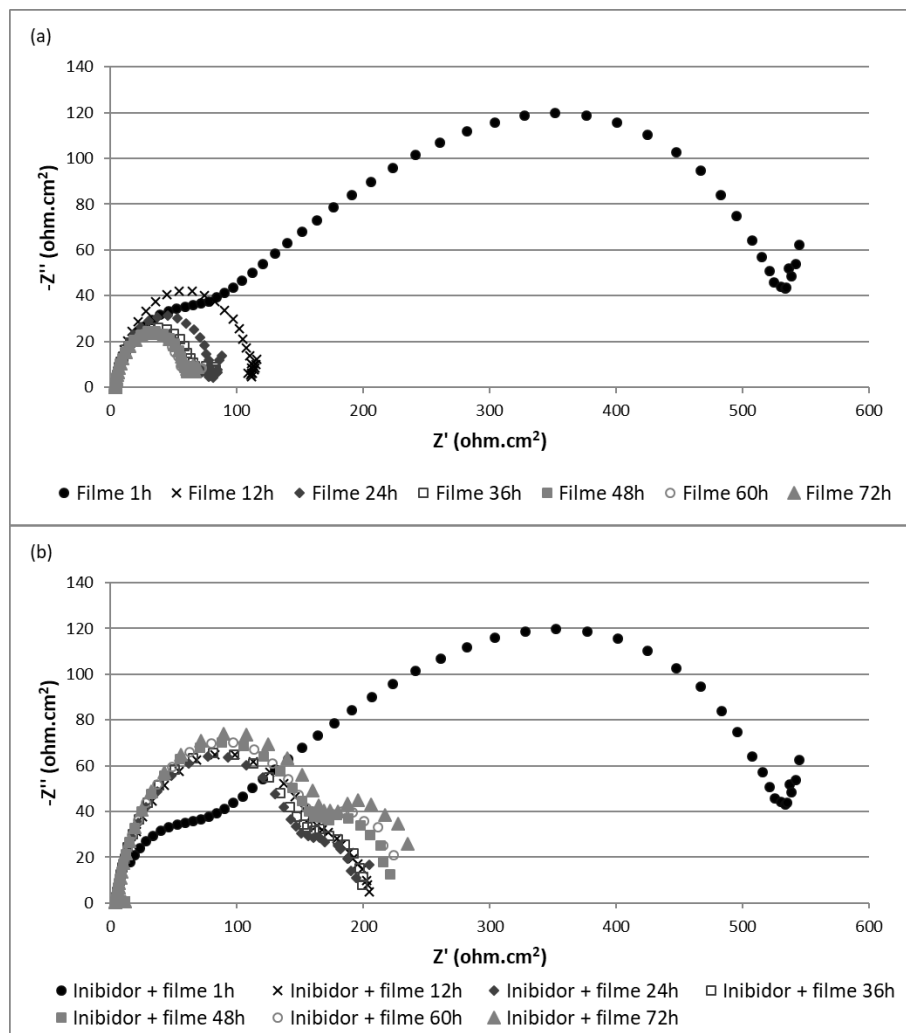


Figura 5.36: Diagramas de Nyquist após 1h, 12h, 24h, 36h, 48h, 60h e 72h de ensaio, obtidos utilizando aço carbono X65 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO₂ a 60 °C com amostras com filme de FeCO₃ na superfície nas condições: filme e inibidor + filme.

Para uma melhor visualização, a Figura 5.37 apresenta as curvas de Nyquist dos ensaios sem e com inibidor, após 72 horas. É possível verificar que as duas curvas podem ser representadas pelo circuito mostrado na Figura 5.20 (b).

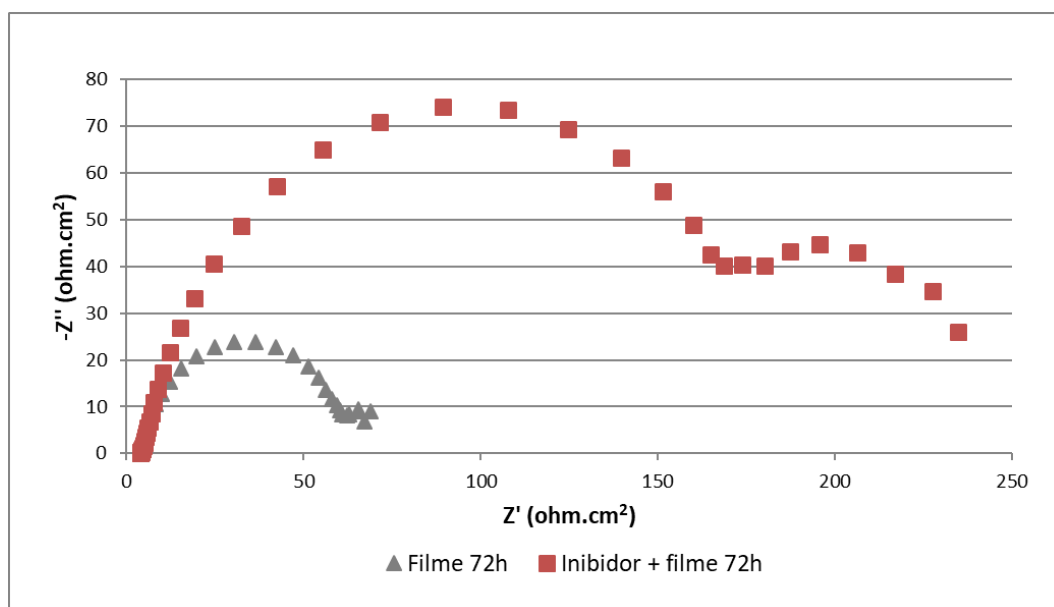


Figura 5.37: Diagramas de Nyquist após 72h de ensaio, obtidos na ausência e presença da Mistura 2 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO₂ a 60 °C e sem ajuste de pH.

A Tabela 5.20 apresenta os dados de resistência obtidos a partir das medidas de impedância eletroquímica. A eficiência de inibição foi de aproximadamente 70,71%.

Tabela 5.20: Parâmetros obtidos a partir das medidas de impedância eletroquímica após 72 horas de ensaio

Mistura	$R_S (\Omega \text{ cm}^2)$	$R_{ct} (\Omega \text{ cm}^2)$	$R_{pe} (\Omega \text{ cm}^2)$	$R_f (\Omega \text{ cm}^2)$	$R_t (\Omega \text{ cm}^2)$	EI(%)
Branco	3,83	60,82	7,91		68,73	
Mistura 2	3,98	173,81		60,86	234,67	70,71

Para as medidas de taxa de corrosão com o tempo, as constantes de Tafel e os coeficientes de Stern-Geary foram calculados e são apresentados na Tabela 5.21. A Figura 5.38 mostra os resultados das taxas de corrosão nessas condições.

Tabela 5.21: Constantes de Tafel e coeficientes de Stern-Geary em ensaios com amostras com filme de FeCO₃.

	Filme	Inibidor + filme
$\beta_a \text{ (mV/dec)}$	70	60
$\beta_c \text{ (mV/dec)}$	175	120
B (mV/dec)	21,71	17,37

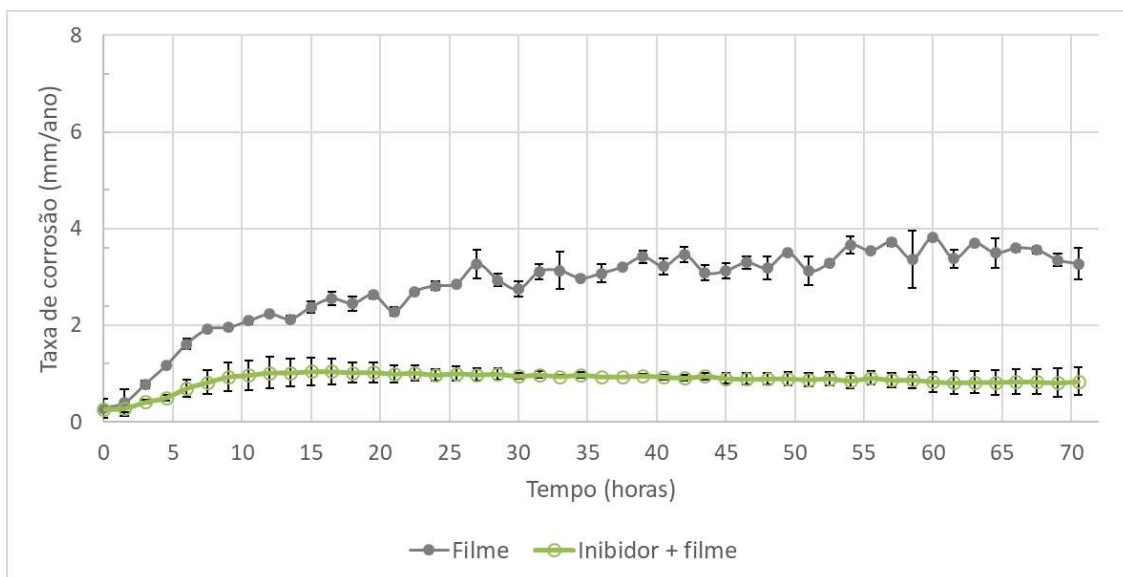


Figura 5.38: Resultados LPR obtidos utilizando aço carbono em solução de NaCl saturada com CO_2 a 60°C e amostras com filme de FeCO_3 com e sem adição de 10 ppm da mistura 2 (HHH), durante 72 horas.

A partir das curvas apresentadas na Figura 5.36 e Figura 5.38 é possível verificar que o filme de FeCO_3 não é muito efetivo em proteger o metal, já que a taxa de corrosão aumenta com o tempo de ensaio. Portanto, apesar da análise da superfície realizada nas amostras com filme mostrar uma espessura de até $70\ \mu\text{m}$, conclui-se que a sua dissolução ocorre ainda nas primeiras horas de experimento. Na literatura, entretanto, o filme de carbonato de ferro é relatado muitas vezes como sendo protetor. NEŠIĆ (2007) afirma que a precipitação de carbonato de ferro pode diminuir a corrosão por duas razões: promovendo uma barreira de difusão para as espécies envolvidas no processo de corrosão; ou cobrindo a superfície do metal, bloqueando as reações anódicas e catódicas. O autor relata a eficiência de proteção de um filme denso de carbonato de ferro de apenas $4\text{-}6\ \mu\text{m}$ de espessura. Entretanto, é muito importante destacar que as condições de ensaio são bastante diferentes. No caso do trabalho de NEŠIĆ (2007), o pH do meio permaneceu 6,6, mantendo uma condição de supersaturação e favorecendo a precipitação do carbonato de ferro. Ao contrário, no presente trabalho, as amostras com filme de carbonato de ferro formado em pH 6,6 foram retiradas e colocadas no sistema-teste, como já descrito nos procedimentos, onde o pH da solução era aproximadamente 3,9.

A adição da mistura 2 (HHH) reduziu a taxa de corrosão ao longo do ensaio, indicando que o inibidor atua mesmo com o filme de FeCO_3 pré-formado na superfície.

A eficiência de inibição obtida foi de 77%, semelhante, portanto, ao valor de eficiência encontrado pelas medidas de impedância eletroquímica.

5.2.5. Análise da morfologia de superfície em amostras com filme de FeCO_3

A Figura 5.39 e a Figura 5.40 mostram as análises em MEV e EDS, respectivamente, de amostras após teste (a) sem inibidor e (b) com a adição da mistura 2.

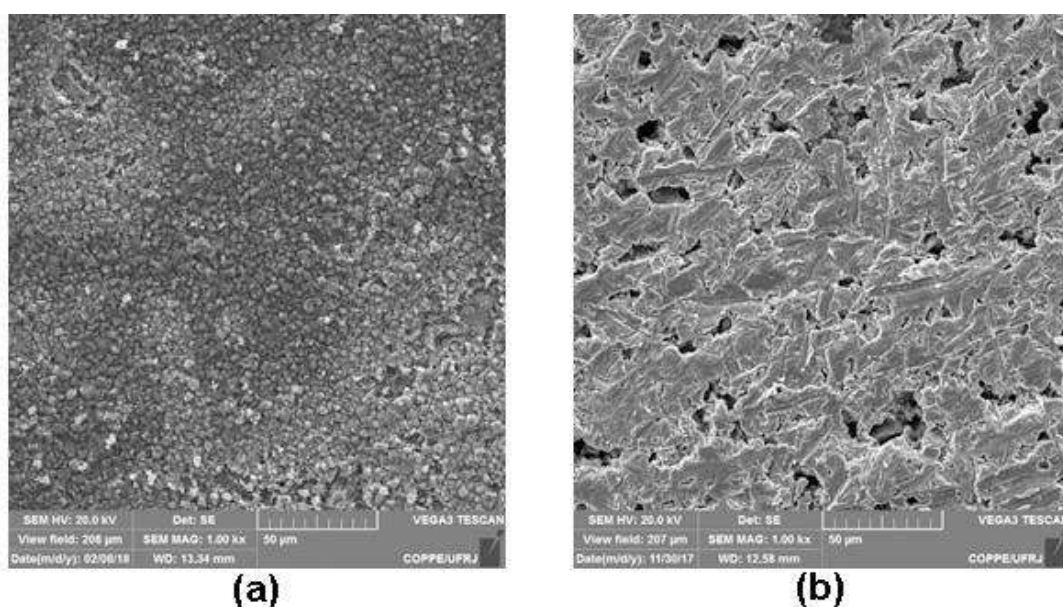
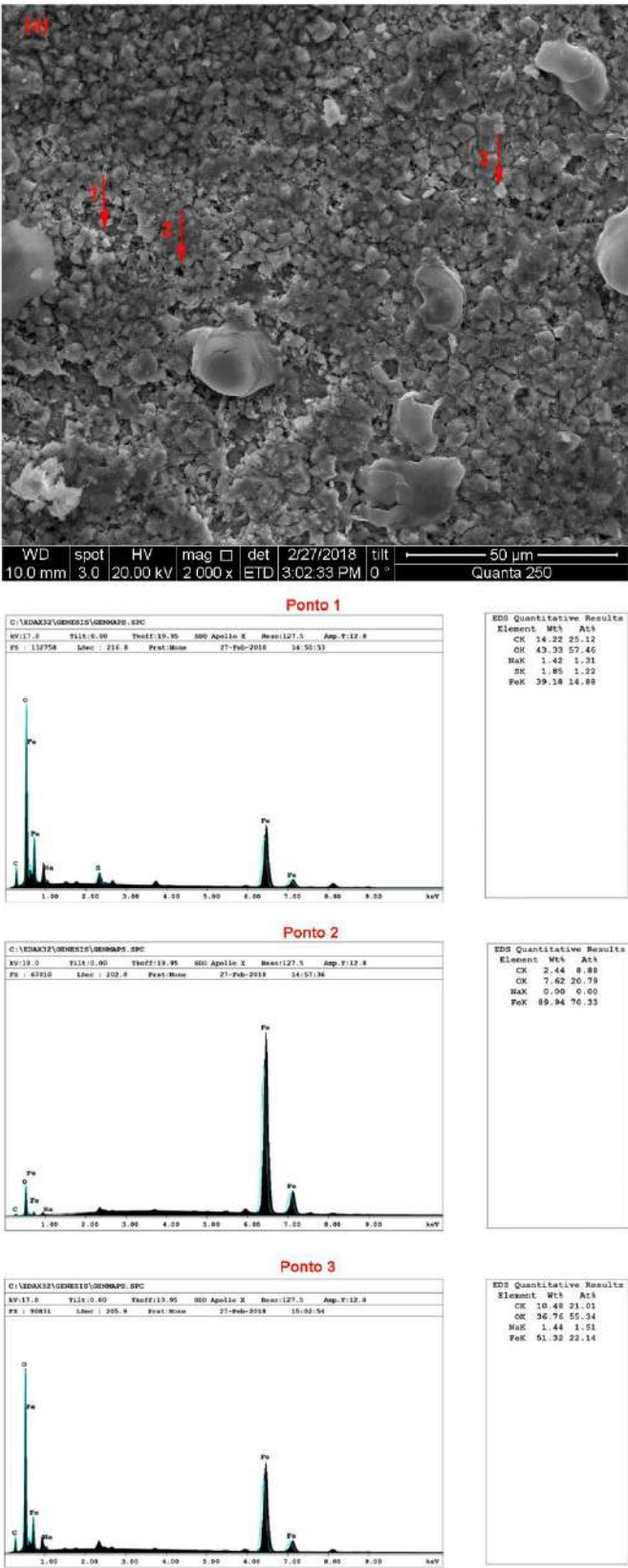


Figura 5.39: Análise em MEV após 72 horas de ensaio nas condições: (a) filme e (b) inibidor + filme. Magnitude 1000x.

Em comparação com a Figura 4.10, pode-se verificar que o filme apresenta mudanças em sua morfologia após as 72h de ensaio, com cavidades (especialmente na amostra relativa ao ensaio com inibidor) que possivelmente são causadas pela sua dissolução. As imagens, portanto, confirmam os resultados eletroquímicos mostrando que o filme perde a sua eficiência protetora antes do final do ensaio.

A Figura 5.40 mostra imagens de MEV com magnitude de 2000x e análises de EDS realizadas em três diferentes pontos em cada uma das duas condições: (a) filme e (b) inibidor + filme. Embora seja possível, com uma maior magnitude, identificar cristais de carbonato de ferro e, embora os elementos identificados pelo EDS tenham sido Fe, O e C; visualiza-se uma heterogeneidade do filme que, possivelmente, é responsável pelo

aumento da taxa de corrosão com o tempo de ensaio.



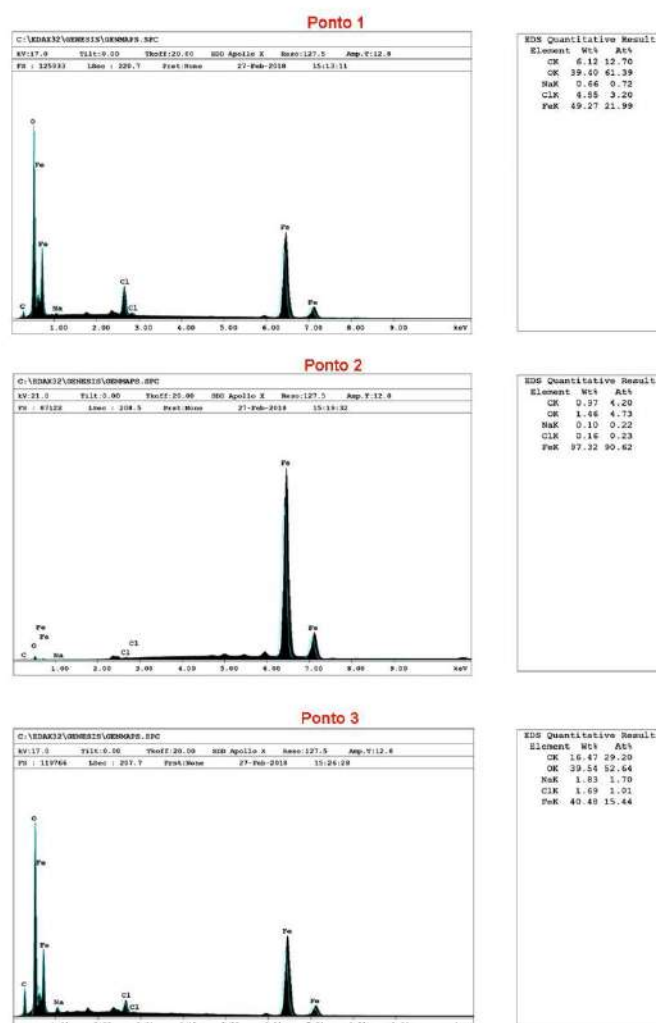
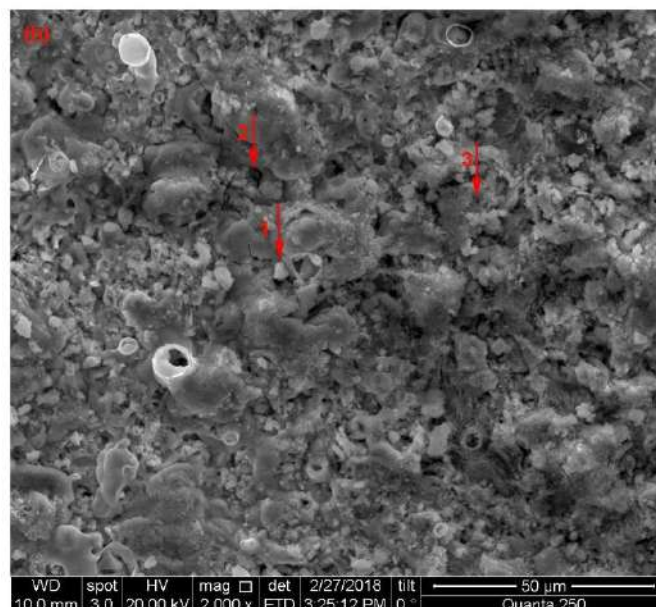


Figura 5.40: Análise de EDS após 72 horas de ensaio nas condições: (a) filme; (b) inibidor + filme.

5.2.6. Análise gravimétrica

Análises de perda de massa foram realizadas nas mesmas condições das análises eletroquímicas apresentadas na Seção 5.2.1. Os gráficos a seguir mostram as taxas de corrosão nos ensaios eletroquímicos e de perda de massa. A Figura 5.41 contém os dados dos ensaios executados utilizando amostras sem filme de carbonato de ferro pré-formado na superfície. Os resultados dos ensaios utilizando amostras com filme de carbonato de ferro são mostrados na Figura 5.42. Comparando-se os valores eletroquímicos e gravimétricos nas diversas condições, pode-se verificar que os resultados de perda de massa estão em coerência com os resultados obtidos por LPR.

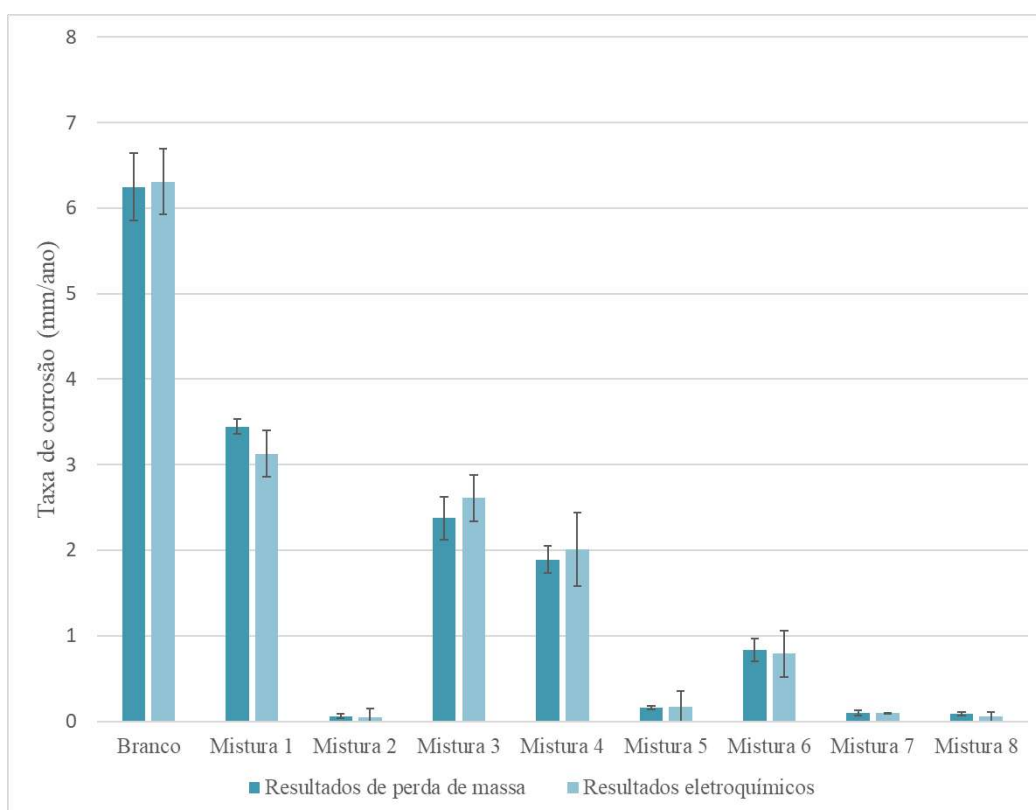


Figura 5.41: Resultados de taxa de corrosão obtidos, após 72 horas, nos ensaios estáticos de perda de massa e eletroquímicos executados utilizando amostras sem filme pré-formado na superfície.

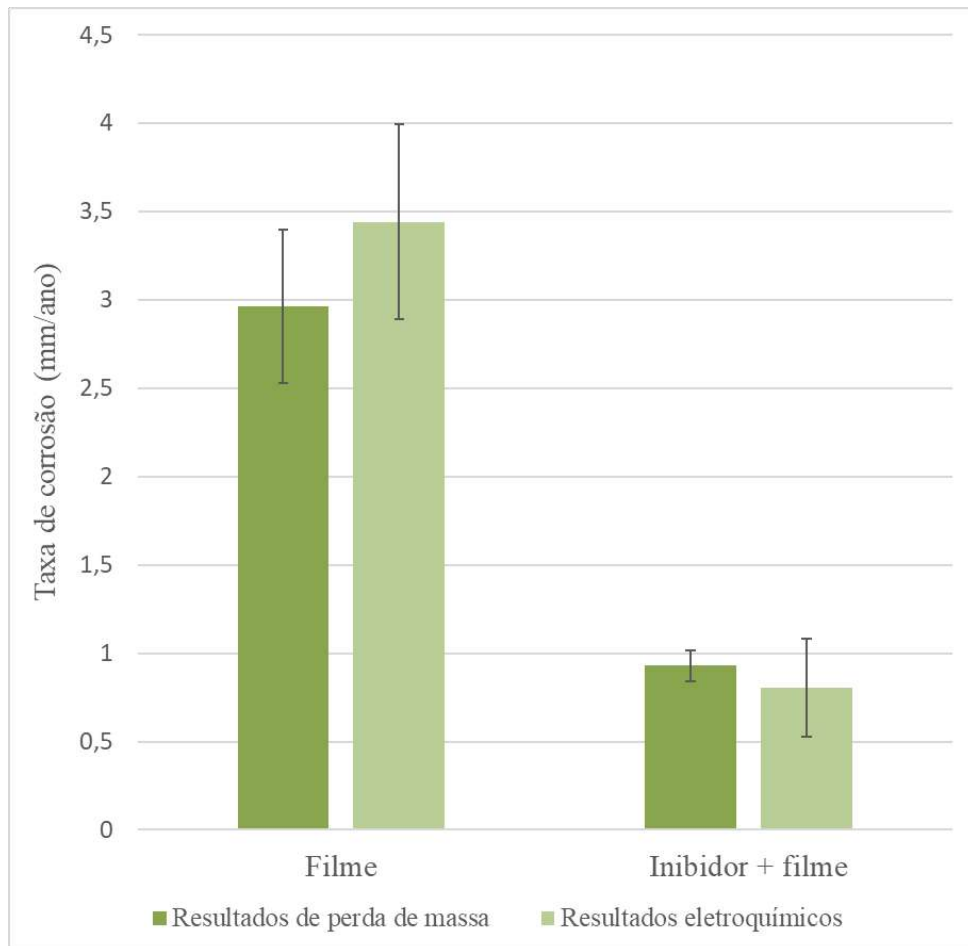


Figura 5.42: Resultados de taxa de corrosão obtidos, após 72 horas, nos ensaios estáticos de perda de massa e eletroquímicos executados utilizando amostras com filme pré-formado na superfície.

5.2.7. Comparação dos resultados obtidos utilizando amostras com e sem filme

Tendo como base os resultados anteriormente apresentados nas condições “branco”, “inibidor”, “filme” e “inibidor + filme”, a condição que apresentou a menor taxa de corrosão foi com a mistura 2 e amostras sem filme (“inibidor”). A segunda menor taxa de corrosão corresponde ao uso da mistura 2 e com amostras com filme de carbonato (“inibidor + filme”); seguido dos ensaios sem inibidor com e sem filme, respectivamente. A Figura 5.43 reúne as curvas referentes às quatro condições.

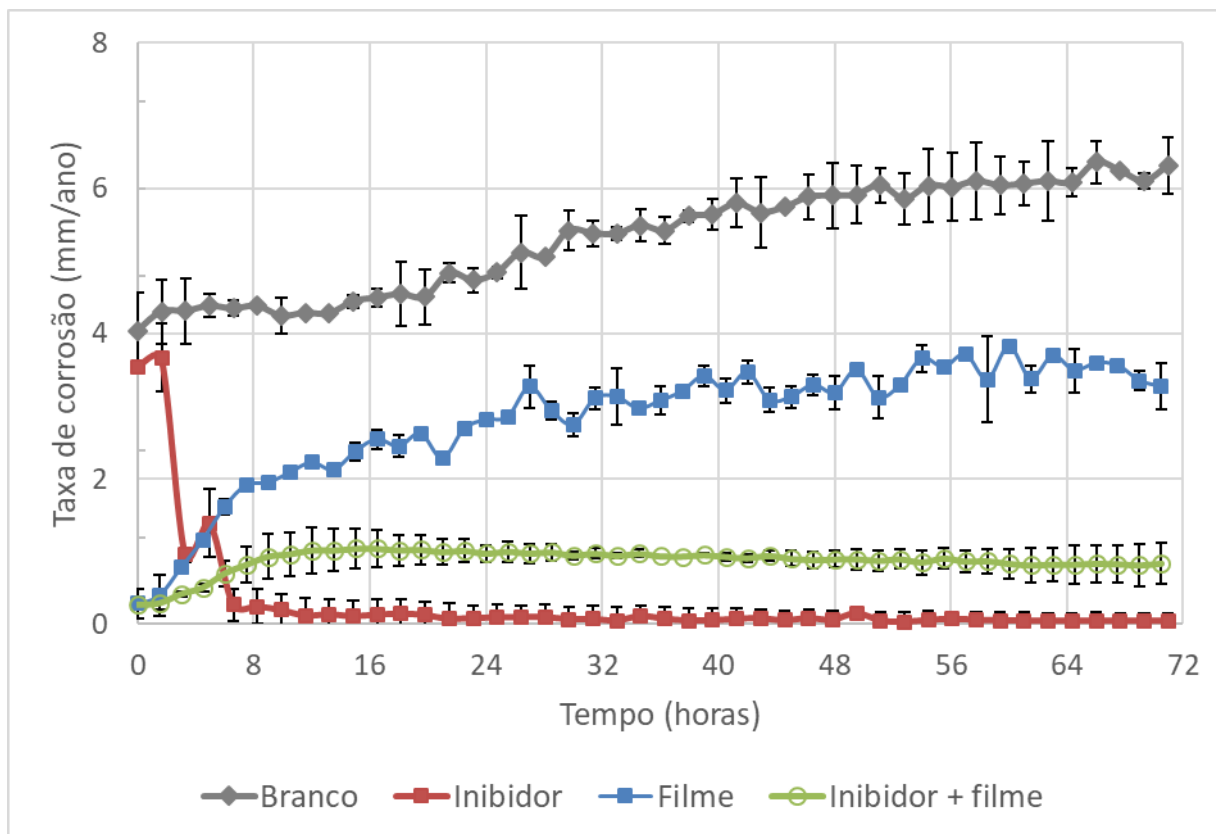


Figura 5.43: Resultados de LPR obtidos utilizando aço carbono em solução de NaCl saturada com CO_2 a 60°C e amostras com e sem filme de FeCO_3 e com e sem adição de 10 ppm da mistura 2 (HHH), durante 72 horas.

Nos ensaios sem inibidor, a taxa de corrosão foi de 6,31 mm/ano com a utilização de amostras sem filme (“branco”) e 3,44 mm/ano com as amostras com filme de carbonato pré-formado na superfície (“filme”). Portanto, a presença do filme foi capaz de reduzir a taxa de corrosão em 45,5% nessas condições.

Nos experimentos contendo inibidor (mistura 2), a taxa de corrosão foi de 0,05 mm/ano com o uso de amostras sem filme de carbonato pré-formado na superfície (“inibidor”) e 0,80 mm/ano com as amostras com filme de carbonato (“inibidor + filme”). Nesse caso, a presença do filme foi prejudicial à inibição da corrosão. Possivelmente, o filme de carbonato interferiu na adsorção do inibidor na superfície da amostra, afetando a eficiência de inibição. Comportamento similar foi descrito por NEŠIĆ *et al.* (1995, apud CHOKSHI *et al.*, 2005), que verificaram que a atividade de um inibidor à base de imidazolina foi muito afetada pela presença de filmes de carbetto e carbonato de ferro na superfície do aço. Segundo os autores, a camada de filme atuou como barreira de difusão para o inibidor, prejudicando a proteção contra a corrosão.

5.3. Ensaios de 24 horas - sistemas utilizando ECR

Esta subseção apresenta os resultados obtidos nos ensaios com duração de 24 horas, em pH 3,9 utilizando o eletrodo cilíndrico rotatório. Os experimentos foram realizados com o objetivo de verificar a influência da tensão de cisalhamento no processo de corrosão do material. Foi possível verificar que colocar que os arcos obtidos nas com a utilização das amostras quadradas e cilíndricas, sem rotação, apresentaram a mesma resposta eletroquímica. A partir dos resultados eletroquímicos, foram realizadas análises qualitativas e estatísticas dos dados de corrosão uniforme e análises em MEV e em microscópio confocal. Posteriormente, considerando esses resultados, a mistura de maior eficiência foi utilizada em testes com amostras com filme de FeCO_3 pré-formado em autoclave. A análise qualitativa dos dados de corrosão uniforme e a análise de superfície de amostras testadas também foi realizada nessa condição.

5.3.1. Corrosão uniforme: eficiência das misturas de inibidores

As amostras acopladas ao eletrodo cilíndrico rotatório (ECR) foram rotacionadas a uma velocidade de 1000 rpm. Para essa dada rotação, pode-se calcular a tensão de cisalhamento do sistema, considerando alguns parâmetros (relacionados abaixo) e as equações 3.15 a 3.17 descritas anteriormente.

Tabela 5.22: Cálculo da tensão de cisalhamento para as condições utilizadas.

Dados	
Velocidade de rotação (rpm)	1000,000
Raio externo do eletrodo (m)	0,005
Massa específica (kg. m^{-3})	1000,000
Viscosidade cinemática ($\text{m}^2. \text{s}^{-1}$)	$4,750 \times 10^{-7}$
Valores calculados a partir das equações	
Número de Reynolds	11023,158
Velocidade angular (rad. s^{-1})	104,720
Velocidade superficial (m. s^{-1})	0,524
Tensão de cisalhamento (N. m^{-2})	1,329

A Figura 5.44 mostra os resultados de OCP com o tempo quando as misturas 1 a 8 foram utilizadas. Cada mistura de inibidores foi administrada à solução de teste após 2 horas de pré-corrosão. Os valores de OCP seguiram a mesma tendência observada nos

ensaios estáticos, apresentando um aumento no potencial, seguido por uma estabilização do valor do mesmo. As misturas de inibidores mantiveram maiores valores de OCP, em comparação ao branco, até o final do experimento.

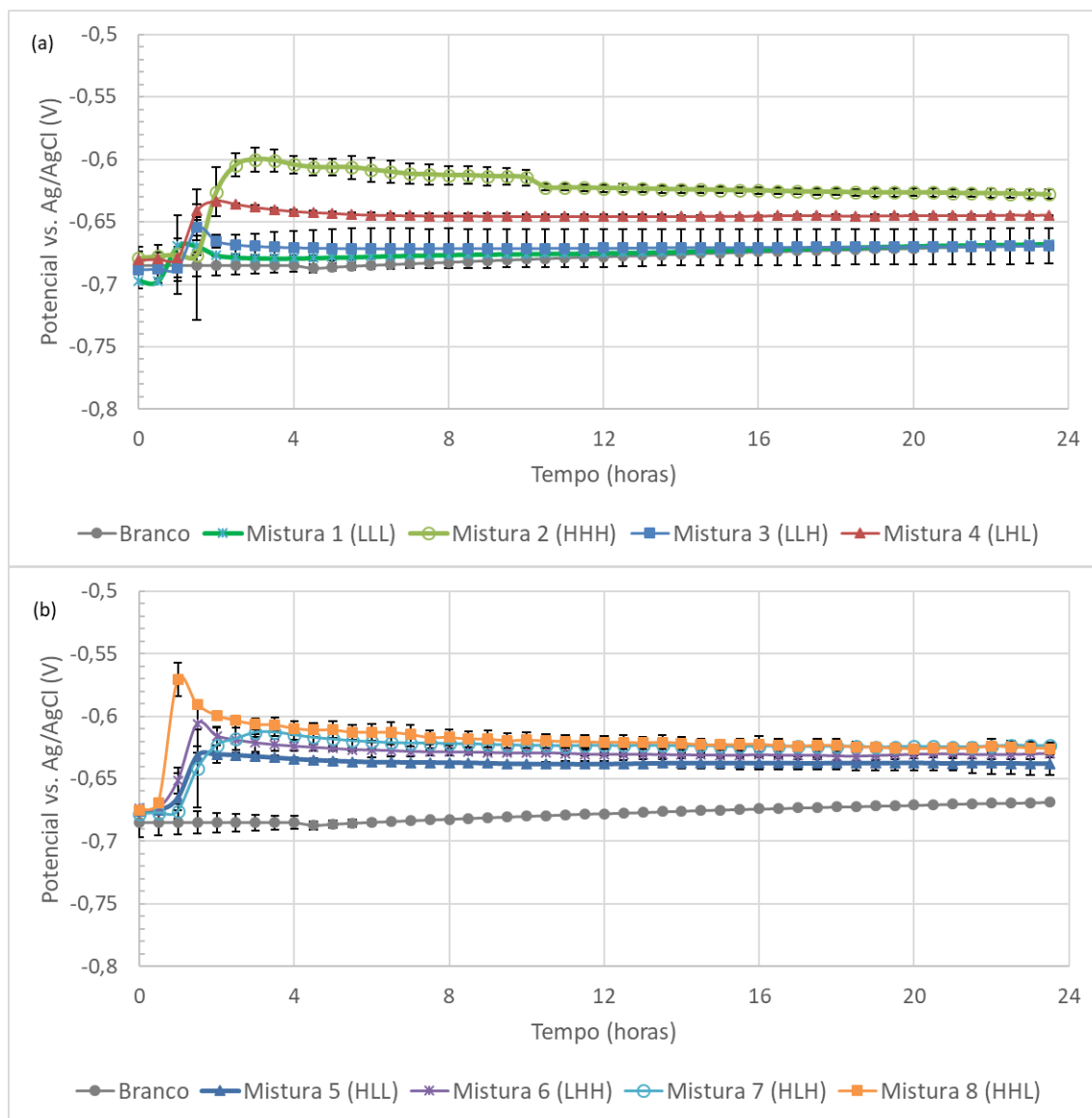


Figura 5.44: Resultados de OCP obtidos em 24 horas de ensaio utilizando o eletrodo cilíndrico rotatório e aço carbono X65 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO₂ a 60 °C e sem ajuste de pH (a) branco e misturas 1-4; (b) branco e misturas 5-8.

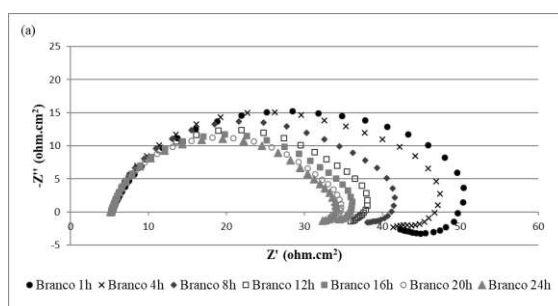
Os diagramas de Nyquist são apresentados na Figura 5.45. A Figura 5.45(a) mostra as curvas relacionadas aos ensaios sem adição de inibidor, após 1h, 4h, 8h, 12h, 16h, 20h e 24h de experimento. Observa-se que há uma redução do diâmetro do arco

capacitivo com o tempo. Em frequências mais baixas, há a presença de um pequeno arco indutivo.

A partir da Figura 5.45 (b) há a adição de uma determinada mistura de inibidor após 2 horas de ensaio. É possível verificar nas Figura 5.45 (b), (d) e (h) que a adição da Mistura 1 (LLL), 3 (LLH) ou 7 (HLH) resulta em um aumento do diâmetro do arco capacitivo, seguido de sua redução com o tempo. Também é possível observar um arco indutivo em baixas frequências. No entanto, os valores de R_{ct} são maiores na Mistura 7 do que nas misturas 1 e 3, sendo assim a Mistura 7 mais eficiente na inibição da corrosão.

A adição da mistura 4 (LHL), 6 (LHH) ou 8 (HHL) leva a um aumento no diâmetro do arco capacitivo, seguido por uma estabilização no diâmetro e uma evolução para um segundo arco capacitivo. Também é possível observar um arco indutivo em baixas frequências. Comparando essas três misturas, os valores de R_{ct} são maiores na Mistura 8 do que nas misturas 4 e 6, sendo a Mistura 8 mais efetiva na inibição da corrosão.

A Figura 5.45 (f) mostra a influência da adição da Mistura 5 (HLL), resultando em um aumento no diâmetro do arco capacitivo, seguido por uma estabilização. A Figura 5.45 (c) apresenta a resposta à adição da Mistura 2 (HHH), onde ocorre um aumento no diâmetro do arco capacitivo ao longo do tempo, uma evolução para um segundo arco capacitivo e um arco indutivo em baixas frequências.



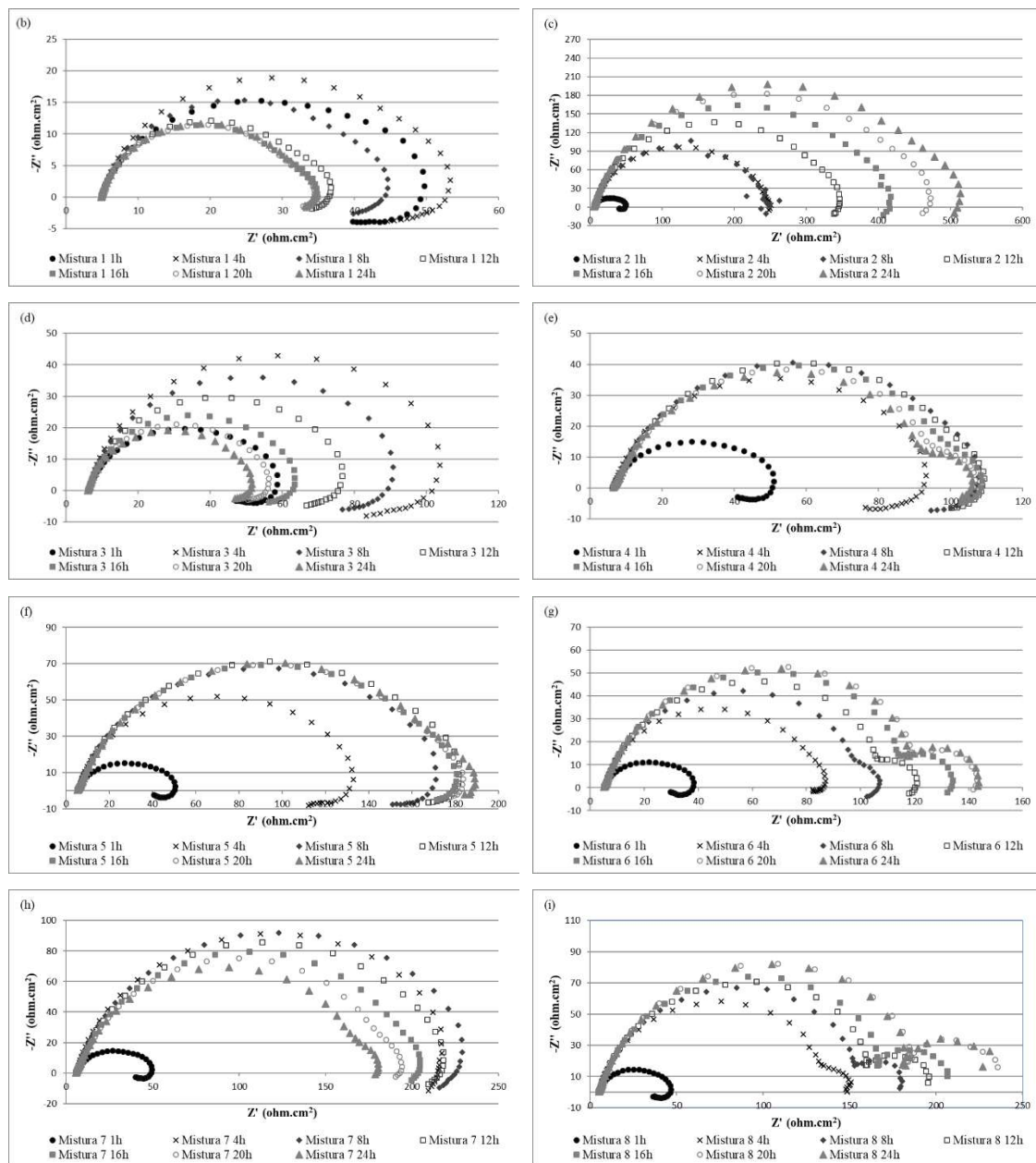


Figura 5.45:Diagramas de Nyquist após 1h, 4h, 8h, 12h, 16h, 20h e 24h de ensaio, obtidos utilizando ECR e aço carbono X65 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO₂ a 60 °C e sem ajuste de pH em (a) branco; (b) mistura 1; (c) mistura 2; (d) mistura 3; (e) mistura 4; (f) mistura 5; (g) mistura 6; (h) mistura 7 e (i) mistura 8.

Para uma melhor visualização, a Figura 5.46 apresenta as curvas de Nyquist de todas as misturas após 24 horas de ensaio. A Tabela 5.23 apresenta os dados de resistência obtidos a partir das medidas de impedância eletroquímica e a

Tabela 5.24 mostra os valores de eficiência de inibição obtidos ao final do experimento.

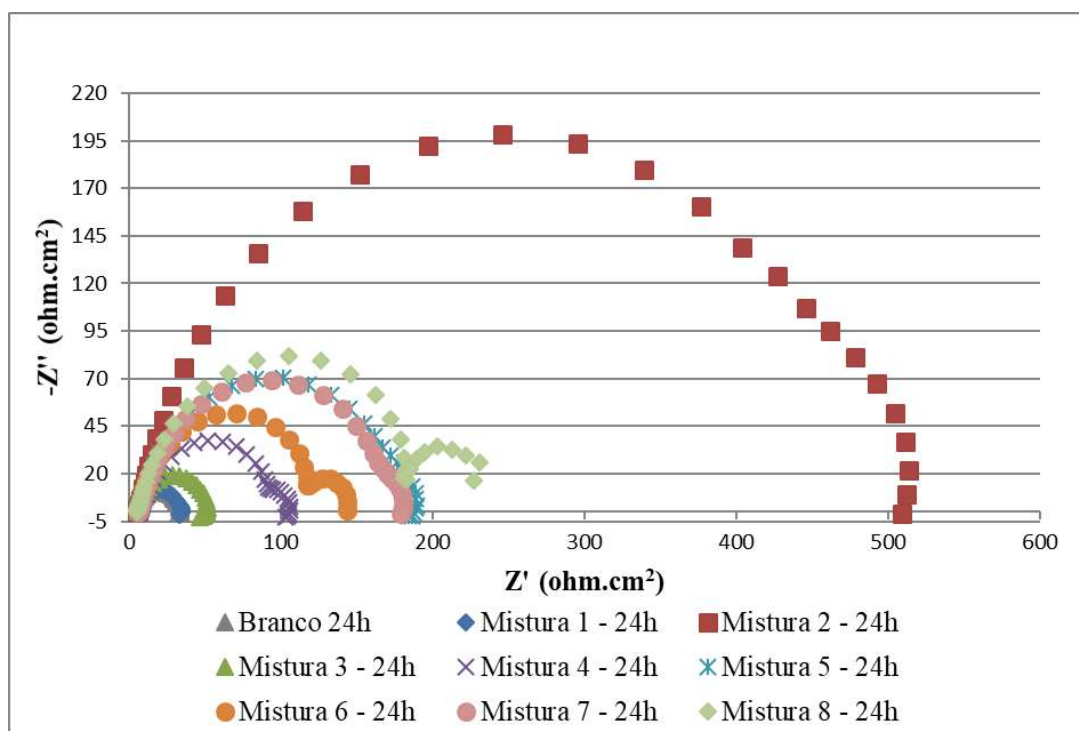


Figura 5.46:Diagramas de Nyquist após 24h de ensaio, obtidos utilizando as oito misturas de inibidores de corrosão para o aço carbono X65 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO₂ a 60°C e sem ajuste de pH.

Tabela 5.23: Parâmetros obtidos a partir das medidas de impedância eletroquímica após 24 horas de ensaio.

Mistura	R_s (Ω cm ²)	R_{ct} (Ω cm ²)	R_L (Ω cm ²)	R_f (Ω cm ²)	R_t (Ω cm ²)
Branco	5,18	27,86	3,22		31,08
Mistura 1	4,90	29,92	4,14		34,06
Mistura 2	5,30	506,70	2,44		509,14
Mistura 3	6,06	45,29	4,06		49,35
Mistura 4	6,41	86,75	16,51		103,26
Mistura 5	5,37	183,23	1,14		184,37
Mistura 6	5,05	113,00	30,42		143,42
Mistura 7	5,70	167,16	11,62		178,78
Mistura 8	4,93	177,49		49,43	226,92

Tabela 5.24: Eficiência de inibição após 24 horas calculada a partir dos dados de impedância eletroquímica

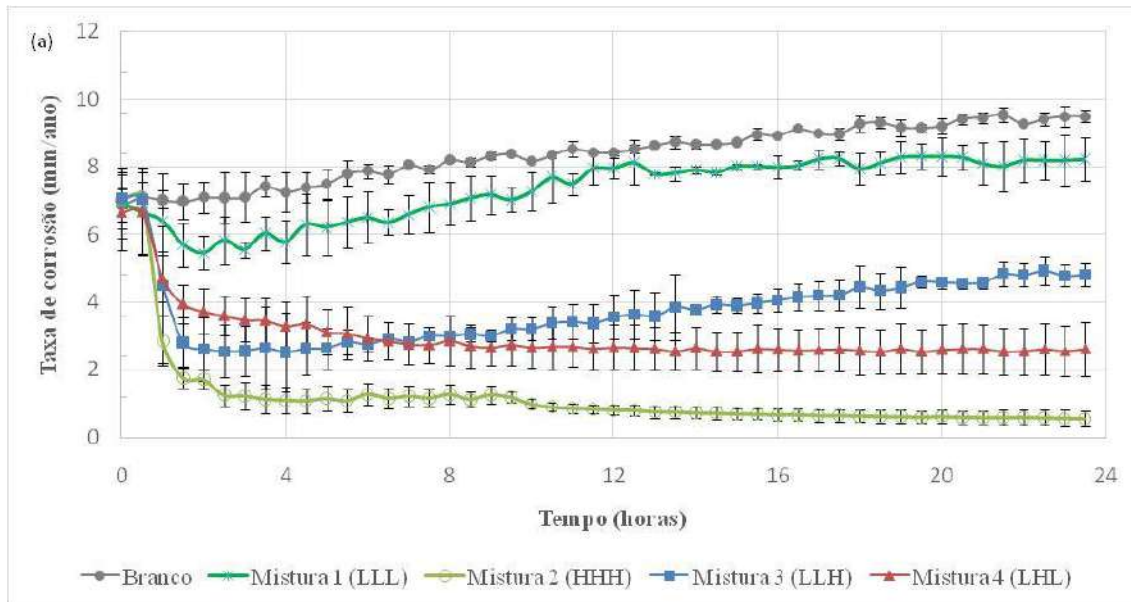
Mistura (ABC)	1 (LLL)	2 (HHH)	3 (LLH)	4 (LHL)	5 (HLL)	6 (LHH)	7 (HLH)	8 (HHL)
Eficiência de inibição	9%	94%	37%	70%	83%	78%	83%	86%

Medidas de LPR também foram realizadas nessas condições a fim de acompanhar a taxa de corrosão com o tempo. A Tabela 5.25 indica as constantes de Tafel e os coeficientes de Stern-Geary calculados que foram implementados ao converter as resistências obtidas nas medidas de LPR em taxas de corrosão.

Tabela 5.25: Constantes de Tafel e Coeficientes de Stern-Geary nas diferentes misturas em ensaios de 24 horas em ECR.

	Branco	1 (LLL)	2 (HHH)	3 (LLH)	4 (LHL)	5 (HLL)	6 (LHH)	7 (HLH)	8 (HHL)
β_a (mV/dec)	80	70	70	70	90	55	50	60	60
β_c (mV/dec)	220	190	250	120	120	130	190	170	160
B (mV/dec)	25,47	22,21	23,75	19,20	22,33	16,78	17,19	19,26	18,95

A Figura 5.47 mostra os resultados da taxa de corrosão com o tempo quando as misturas 1 a 8 foram utilizadas durante 24 horas. As eficiências de inibição de cada mistura são apresentadas na Tabela 5.26.



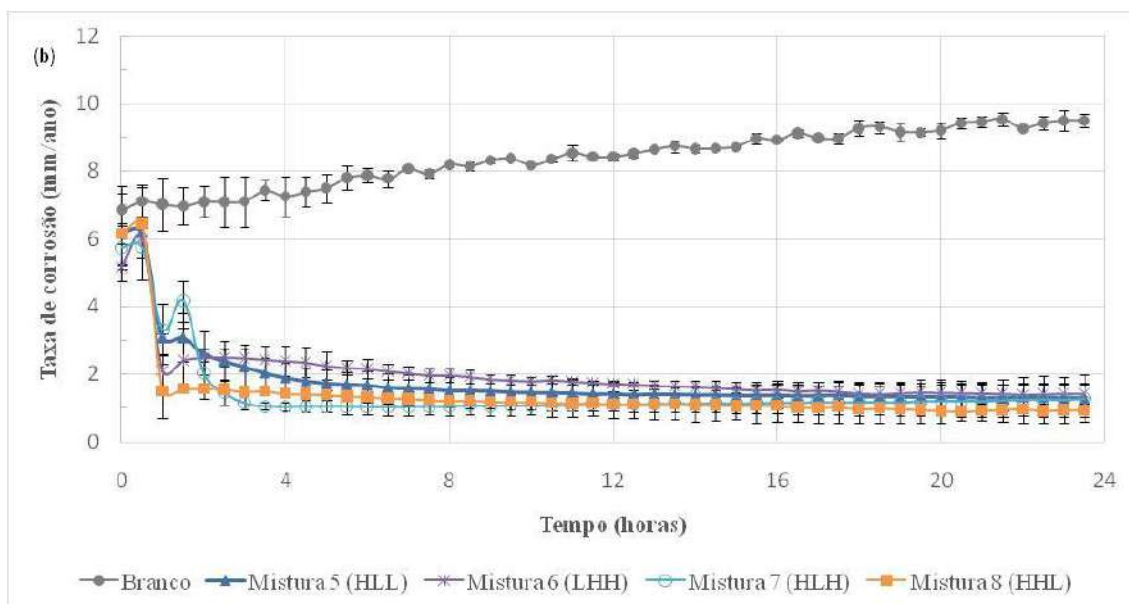


Figura 5.47: Resultados de LPR obtidos, em 72 horas de ensaio, utilizando ECR e aço carbono X65 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO₂ a 60 °C e sem ajuste de pH (a) branco e misturas 1-4; (b) branco e misturas 5-8.

Tabela 5.26: Eficiências de inibição dos testes com ECR usando as oito misturas.

Mistura (ABC)	1 (LLL)	2 (HHH)	3 (LLH)	4 (LHL)	5 (HLL)	6 (LHH)	7 (HLH)	8 (HHL)
Eficiência de inibição	11%	94%	48%	73%	86%	85%	86%	90%

Novamente, as eficiências de inibição resultantes dos ensaios de LPR foram bastante próximas às eficiências calculadas por impedância eletroquímica. Visando padronizar com as análises descritas anteriormente, a análise qualitativa será realizada em seção subsequente considerando, para fins numéricos, os valores obtidos nos ensaios de LPR.

5.3.1.1. Análise dos efeitos de A, B e C

Na mistura 1 todos os componentes estão em nível baixo e isso resultou em uma eficiência de inibição ínfima, de apenas 11%. O aumento do nível do derivado de amina quaternária (C) resultou no crescimento da eficiência de inibição de 11% para 48%

(mistura 3). Aumentando o nível do derivado de imidazolina (B), a eficiência de inibição mudou de 11% para 73% (mistura 4) e quando o nível de derivado de éster fosfato (A) aumentou, a eficiência de inibição foi ampliada de 11% para 86% (mistura 5).

Quando todos os componentes estão em seus níveis mais altos, a inibição da corrosão foi maior, atingindo 94% (mistura 2). Diminuindo o nível do derivado de éster fosfato (A) ou de imidazolina (B), a eficiência de inibição decresceu, atingindo valores próximos: de 85% na mistura 6 e 86% na mistura 7. Quando os níveis de A e B foram mantidos elevados e o derivado de amina quaternária (C) reduzido (mistura 8), a eficiência de inibição alcançou o segundo maior valor dentre as misturas testadas nessas condições: 90%.

Portanto, os resultados mostraram que as maiores eficiências foram obtidas com as misturas 2 (HHH), 5 (HLL), 7 (HLH) e 8 (HHL), quando o nível do derivado de éster fosfato (A) é alto. Isso leva a concluir que o componente A é o mais influente na inibição da corrosão também nessas condições, onde há o efeito da tensão de cisalhamento. Ademais, o derivado de imidazolina reduz a taxa de corrosão, o que pode ser verificado quando as misturas 1 (LLL) e 4 (LHL) e quando as misturas 3 (LLH) e 6 (LHH) são comparadas, com mudanças de 11% para 73% e de 48% para 85%, respectivamente. Mas essa redução não é tão eficaz quando o éster fosfato está no nível mais alto na mistura: de 86% para 90%, misturas 5 (HLL) e 8 (HHL); e de 86% para 94%, misturas 7 (HLH) e 2 (HHH). Quanto à amina quaternária, novamente, essa parece ser a menos influente na inibição da corrosão, já que uma variação do nível de C leva a uma menor alteração na eficiência de inibição: de 11% para 48%: mistura 1 (LLL) para mistura 3 (LLH); de 73% para 85%: mistura 4 (LHL) para mistura 6 (LHH); mantendo os 86%: mistura 5 (HLL) para mistura 7 (HLH); e de 90% para 94%: mistura 8 (HHL) para mistura 2 (HHH).

Em comparação com os resultados obtidos nos experimentos estáticos com 24 horas, apresentados na Seção 5.1.1, as eficiências de inibição tenderam a ser menores nos ensaios com tensão de cisalhamento. Ademais, o derivado de éster fosfato manteve-se como o componente mais importante na inibição. A Tabela 5.27 compara as eficiências de inibição nos ensaios estáticos e utilizando o eletrodo de cilindro rotatório, após 24 horas de experimento.

Tabela 5.27: Eficiências de inibição dos ensaios estáticos e com ECR após 24 horas utilizando as oito misturas.

Misturas (ABC)	1 (LLL)	2 (HHH)	3 (LLH)	4 (LHL)	5 (HLL)	6 (LHH)	7 (HLH)	8 (HHL)
Ensaios estáticos	53%	97 %	66 %	78 %	89 %	76 %	95 %	96 %
Ensaios com ECR	11%	94%	48%	73%	86%	85%	86%	90%

5.3.1.2. Análise Estatística: Efeitos de A, B e C e suas interações

Os valores finais de taxa de corrosão (mostrados anteriormente na Figura 5.47) foram utilizados para calcular a contribuição de cada componente e de suas interações sobre a corrosão uniforme, por meio da análise de variância. A Tabela 5.28 mostra os valores percentuais de contribuição. O componente A contribuiu significativamente para a inibição da corrosão uniforme, seguido do componente B e da interação AB. O componente C e as interações AC, BC e ABC apresentaram uma porcentagem de contribuição inferior, demonstrando uma atuação menor na inibição da corrosão.

Tabela 5.28: Contribuições de cada componente e suas interações na inibição da corrosão uniforme.

Interações	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
Contribuição (%)	43,27	26,43	6,42	16,73	4,40	0,88	1,89

O gráfico de probabilidade semi-normal, utilizado para avaliar quais fatores são mais importantes, é apresentado na Figura 5.48. Os pontos azuis representam efeitos negativos e os pontos laranjas representam efeitos positivos para a equação da taxa de corrosão. Portanto, A, B, C e ABC reduzem a taxa de corrosão; e AB, AC e BC atuam aumentando a taxa de corrosão.

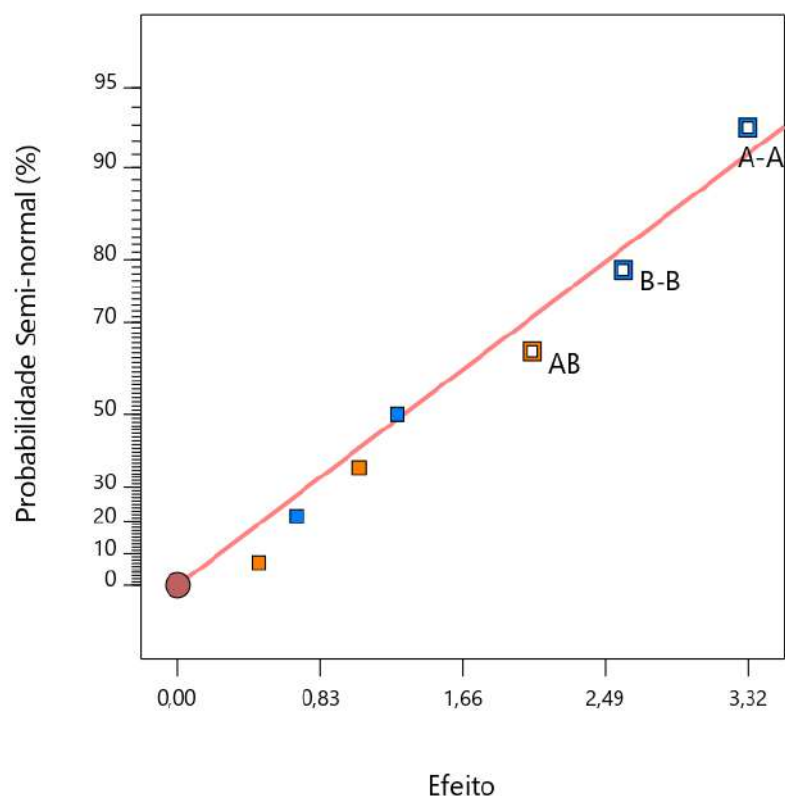


Figura 5.48: Gráfico de probabilidade semi-normal, mostrando os efeitos dos componentes e suas interações na inibição da corrosão uniforme em ensaios com ECR após 24 horas.

Considerando a identificação dos componentes que têm um efeito significativo, desenvolveu-se uma relação empírica para a inibição da corrosão uniforme nessas condições. Os níveis devem ser especificados em porcentagem na equação 5.4. Um gráfico dessa relação empírica é apresentado na Figura 5.49.

$$TC = 7,83593 - 0,432469 \cdot A - 0,378765 \cdot B + 0,022634 \cdot A \cdot B \quad (5.4)$$

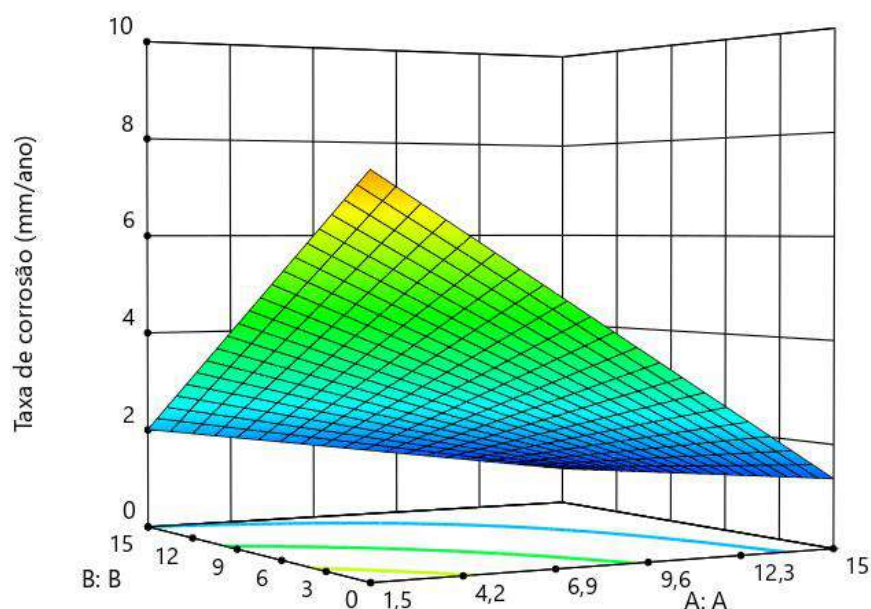


Figura 5.49: Gráfico da relação empírica de inibição da corrosão uniforme em ensaios utilizando ECR após 24 horas.

A análise estatística confirmou os resultados qualitativos, mostrando que o composto A tem grande influência sobre a inibição, seguido do composto B. A Tabela 5.29 mostra as oito taxas de corrosão experimentais e os resultados previstos com base na relação empírica.

Tabela 5.29: Taxas de corrosão experimentais e resultados previstos de todas as oito misturas.

Mistura	Taxa de corrosão final experimental (mm/ano)	Taxa de corrosão prevista (mm/ano)
1 (LLL)	8,42	6,67
2 (HHH)	0,54	0,76
3 (LLH)	4,92	6,67
4 (LHL)	2,60	2,02
5 (HLL)	1,29	1,29
6 (LHH)	1,43	2,02
7 (HLH)	1,29	1,29
8 (HHL)	0,98	0,76

5.3.2. Análise morforológica da superfície

As análises de superfície foram realizadas após 24 horas de testes. A Figura 5.50 mostra imagens em MEV após o ensaio na ausência de inibidor e a Figura 5.51 apresenta

imagens obtidas após ensaios com a adição de inibidores.

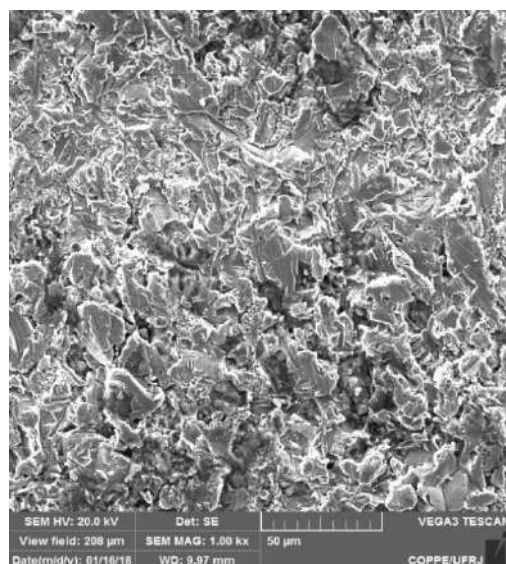
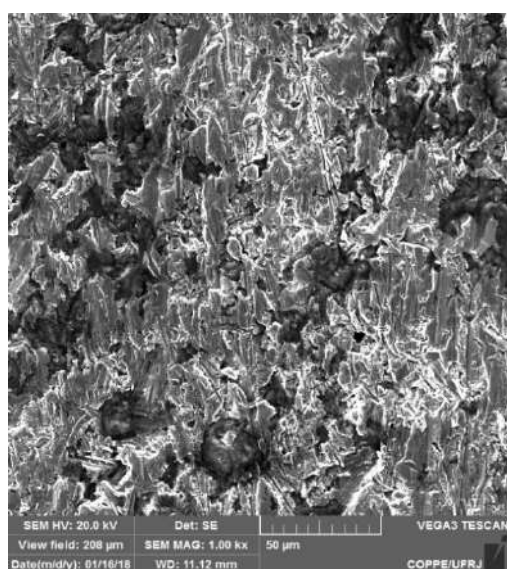
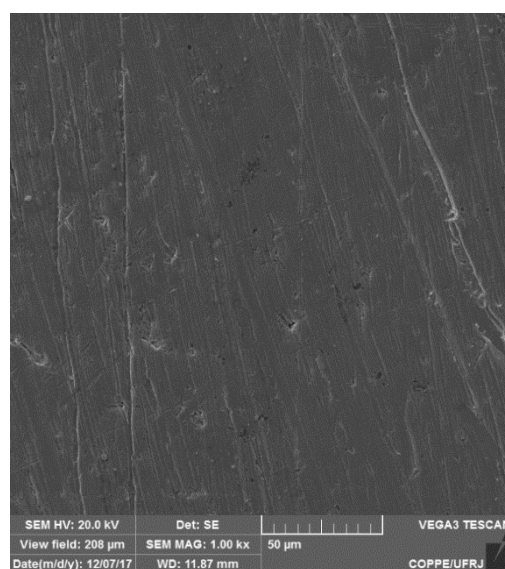


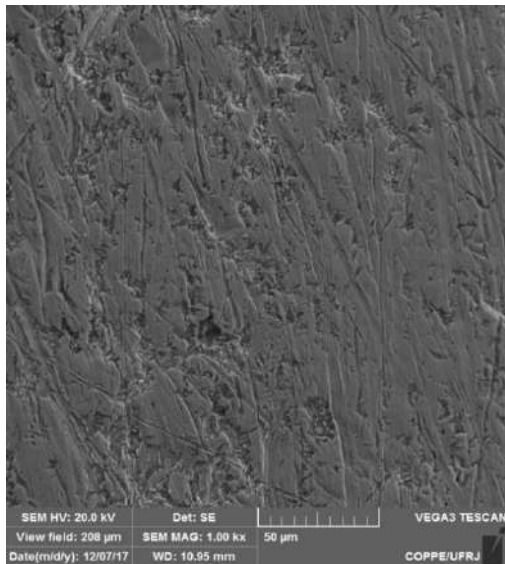
Figura 5.50: Imagens de MEV da superfície do aço X65 após 24 horas de ensaio com ECR a 60 °C na ausência de inibidor. Magnitude: 1000x.



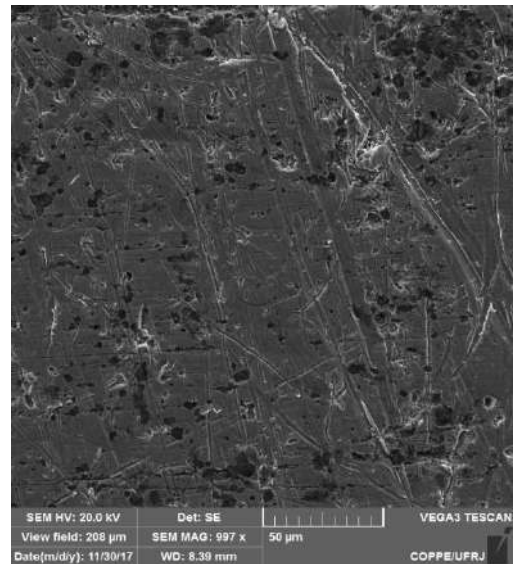
(a)



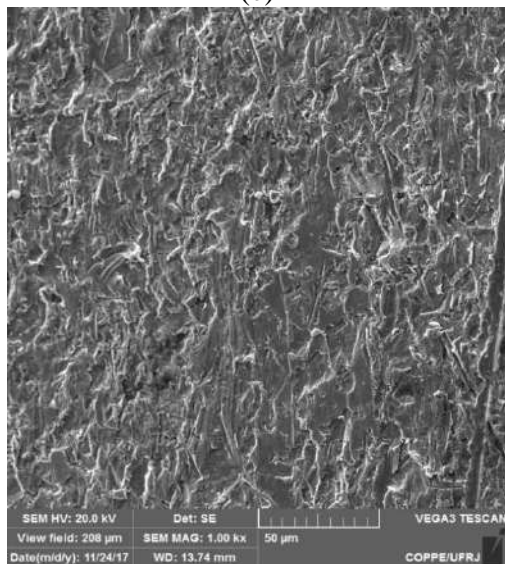
(b)



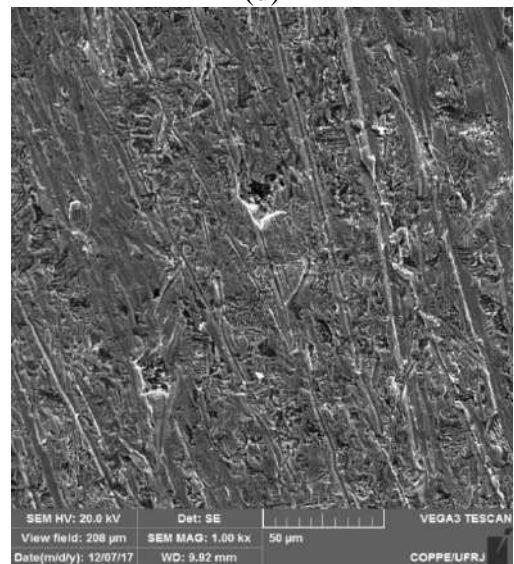
(c)



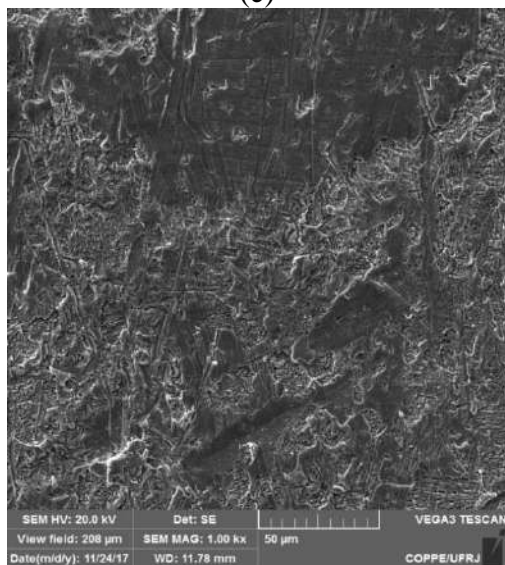
(d)



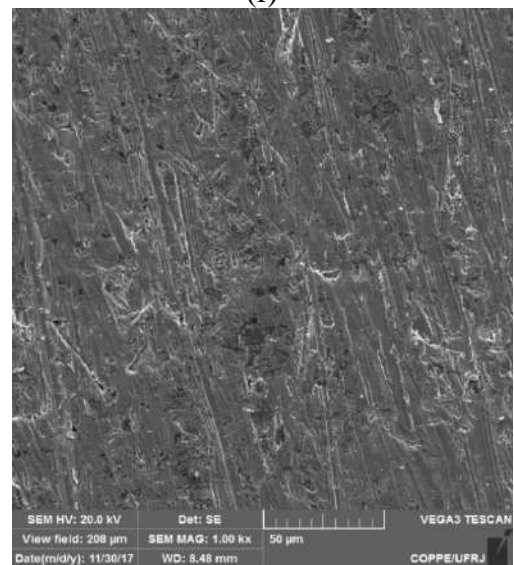
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 5.51: Imagens de MEV da superfície do aço X65 após 24 horas de ensaio com ECR a 60 °C na presença da mistura (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7 e (h) 8. Magnitude: 1000x.

As imagens de MEV mostram um desgaste extremamente grande na mistura 1, corroborando os resultados de eficiência de inibição provenientes das medições eletroquímicas.

Análises 2D e medições da profundidade local foram realizadas por meio do microscópio confocal. A Tabela 5.30 apresenta os dados de profundidade dos pontos avaliados em amostras submetidas às condições sem inibidor e com as oito misturas de inibidor.

Tabela 5.30: Dados de profundidade dos pontos avaliados em amostras submetidas às condições sem inibidor e com as oito misturas de inibidor em ensaios com ECR após 24 horas.

Mistura	Profundidade do ponto (µm)		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
Branco	- 3,30	- 3,85	- 6,82
1 (LLL)	-10,10	-9,27	-8,81
2 (HHH)	-19,70	-13,70	-13,50
3 (LLH)	-30,00	-32,80	-10,80
4 (LHL)	-10,10	-17,50	-12,20
5 (HLL)	-7,83	-9,65	-7,53
6 (LHH)	-13,50	-17,80	-29,90
7 (HLH)	-20,70	-41,60	-32,40
8 (HHL)	-3,88	-8,68	-4,86

As imagens da localização na amostra e do perfil do ponto de maior profundidade, em cada condição, serão apresentadas. Portanto, as figuras a seguir mostram (a) as imagens 2D; (b) as imagens pontuais com níveis de profundidade; e (c) os perfis delimitados nas imagens com níveis de profundidade, em amostras submetidas a ensaios sem inibidor (Figura 5.52) e com as misturas 1 (Figura 5.53), 2 (Figura 5.54), 3 (Figura 5.55), 4 (Figura 5.56), 5 (Figura 5.57), 6 (Figura 5.58), 7 (Figura 5.59) e 8 (Figura 5.60).

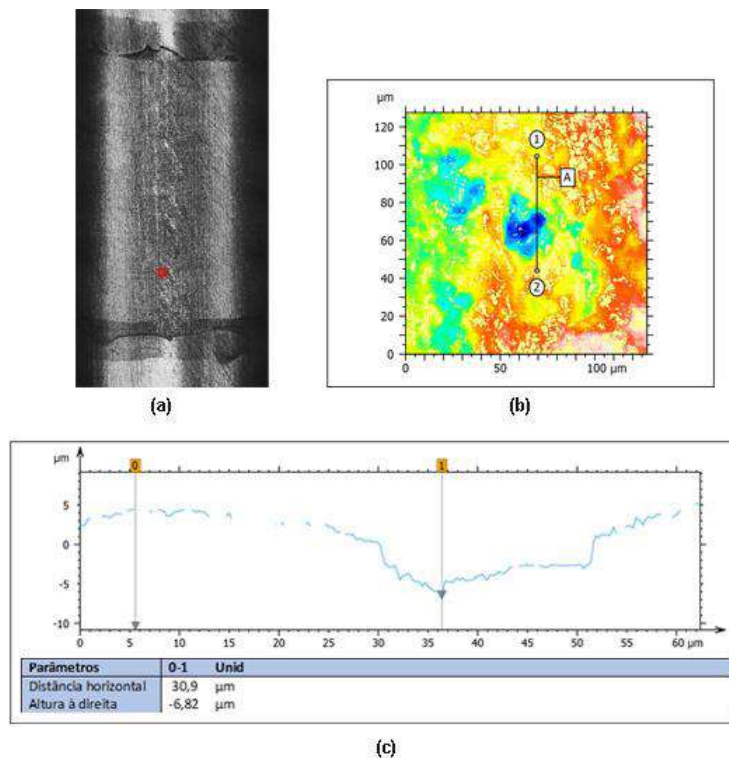


Figura 5.52: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com ECR e sem inibidor.

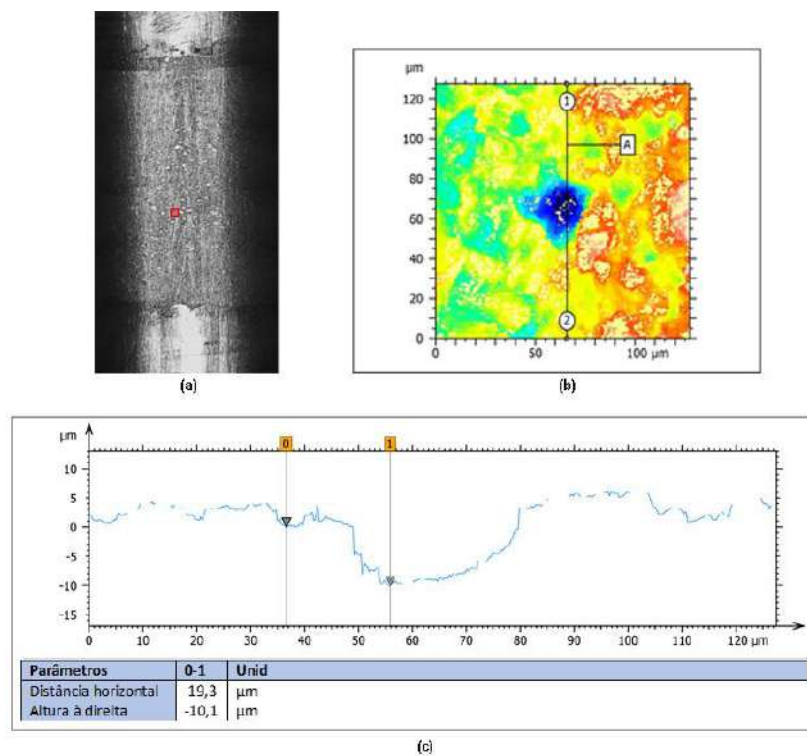


Figura 5.53: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com ECR e Mistura 1.

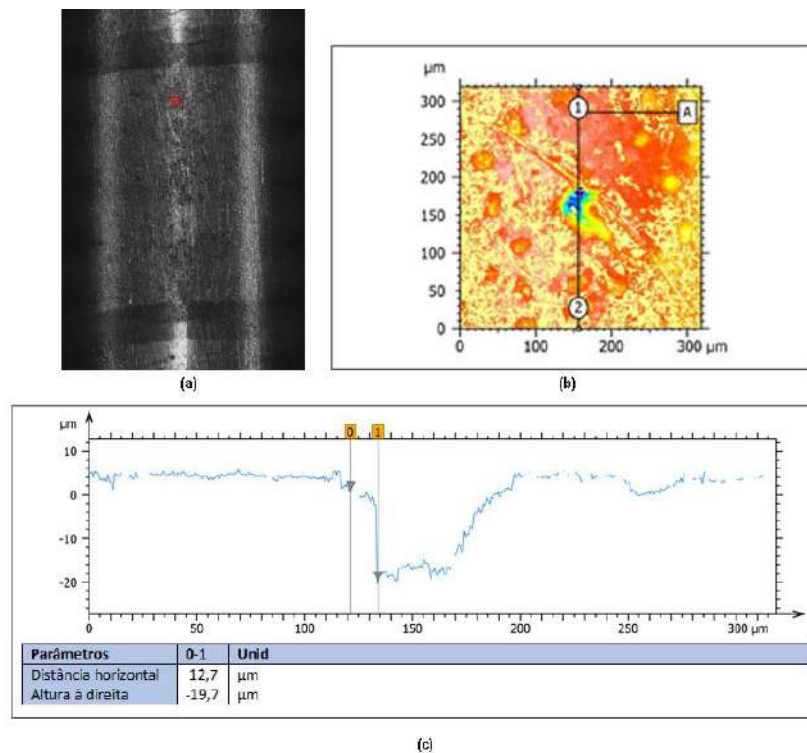


Figura 5.54: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com ECR e Mistura 2.

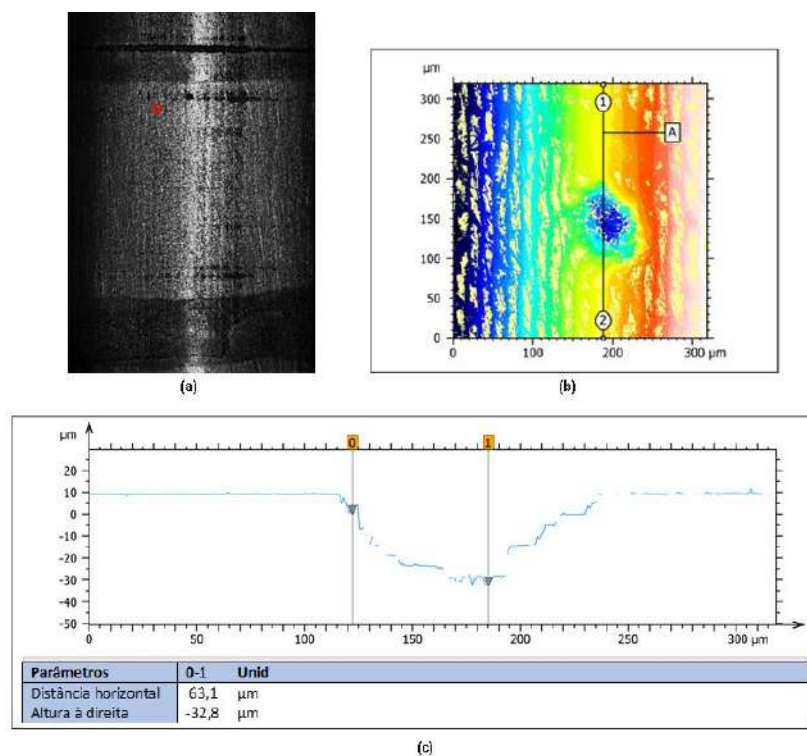


Figura 5.55: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com ECR e Mistura 3.

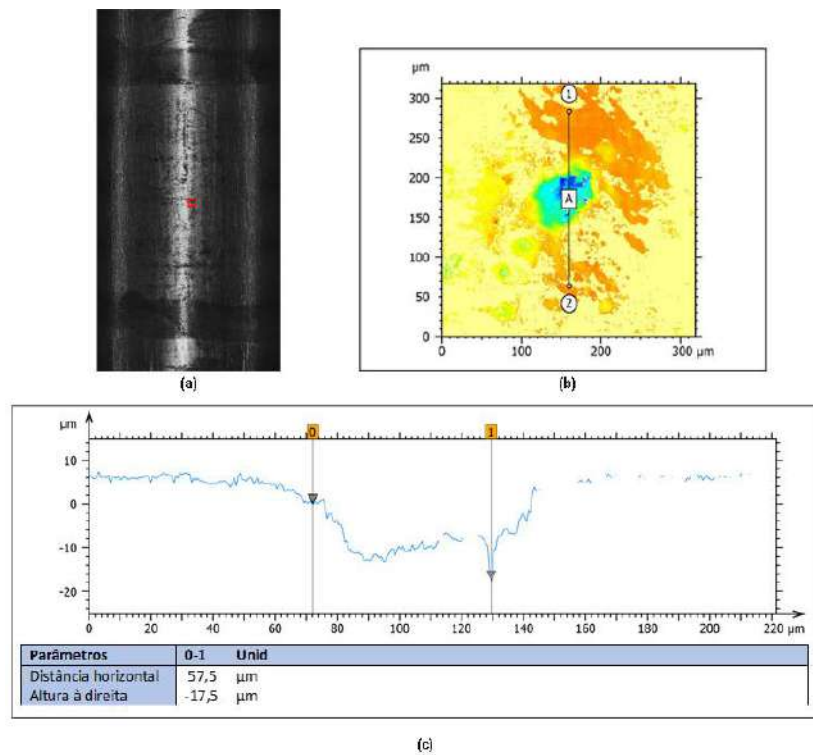


Figura 5.56: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com ECR e Mistura 4.

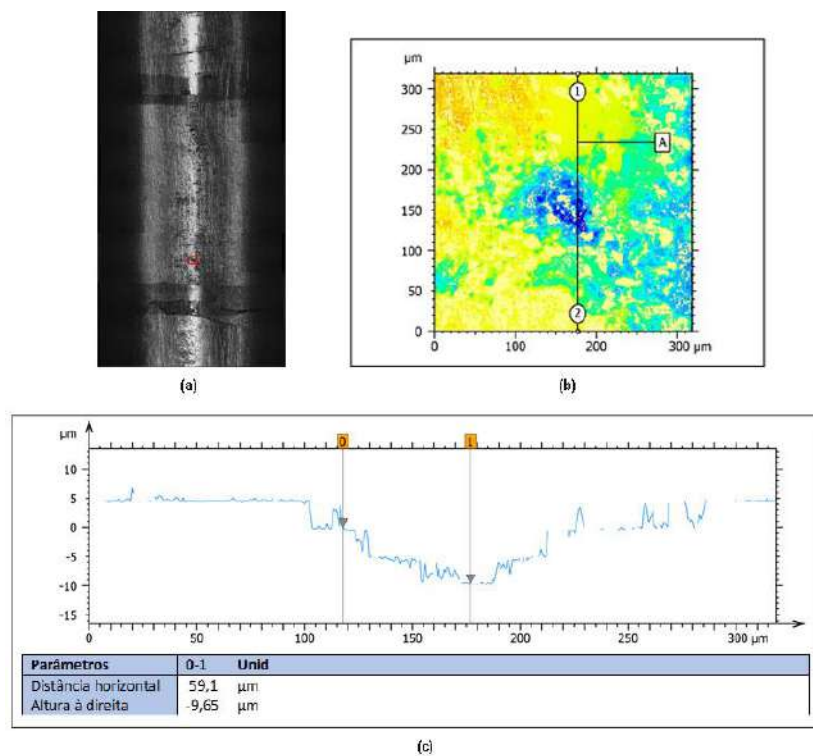


Figura 5.57: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com ECR e Mistura 5.

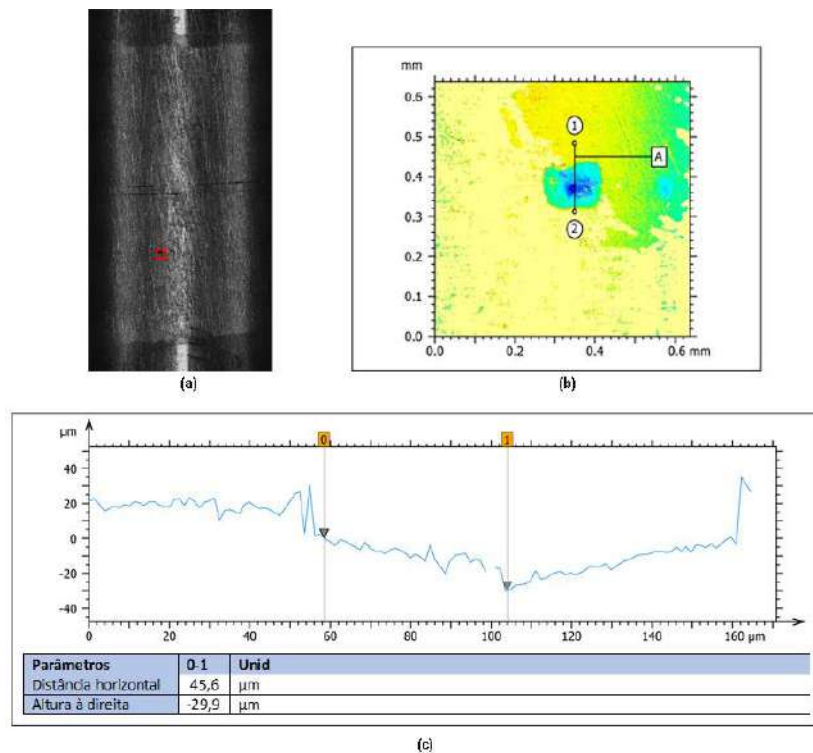


Figura 5.58: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com ECR e Mistura 6.

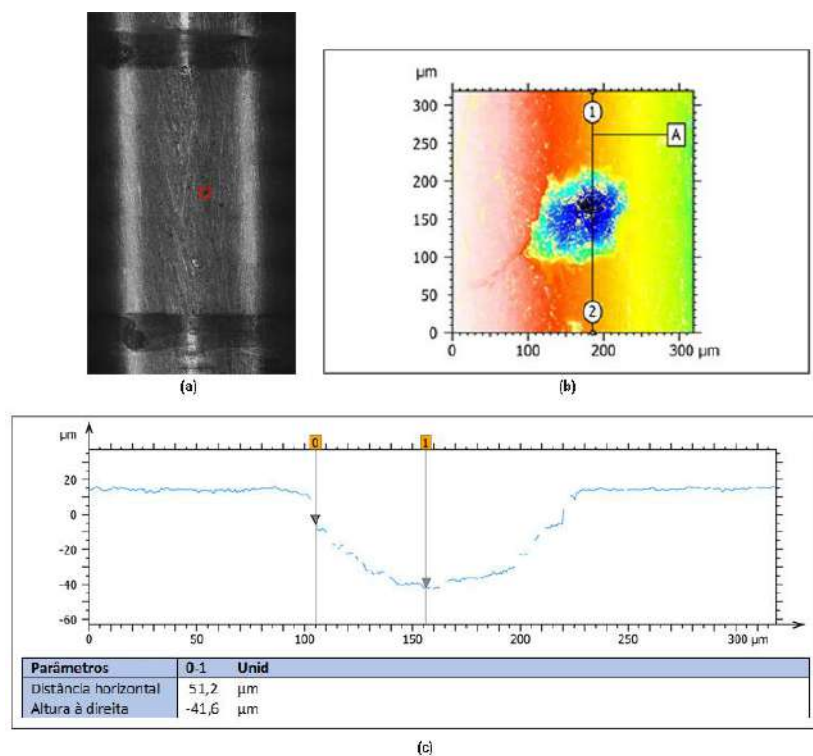


Figura 5.59: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com ECR e Mistura 7.

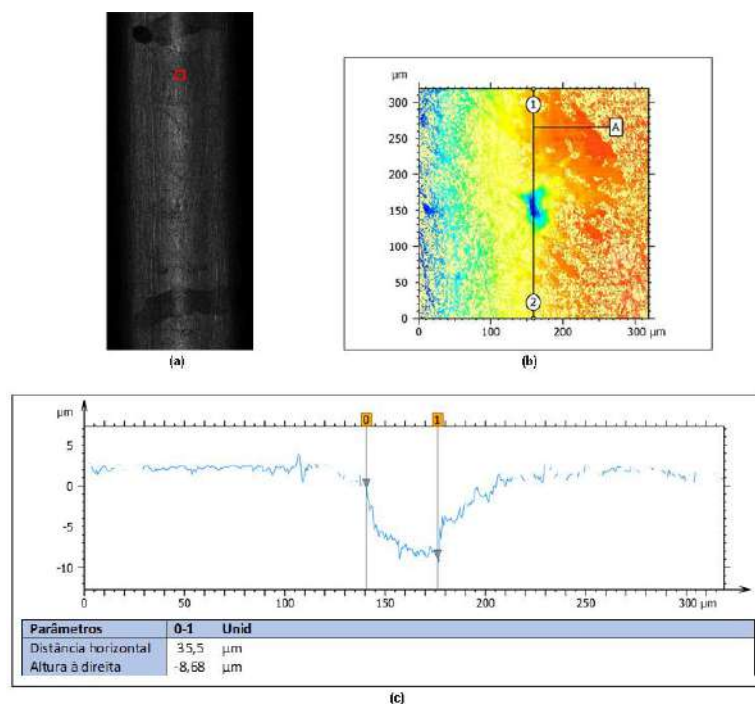


Figura 5.60: Análises obtidas em microscópio confocal apresentando (a) a imagem 2D da amostra; (b) a imagem com níveis de profundidade do ponto destacado; e (c) o perfil delimitado na imagem com níveis de profundidade, em amostra submetida a ensaio com ECR e Mistura 8.

5.3.3. Comparação entre as Eficiências das Misturas na Corrosão Uniforme e Localizada

A Tabela 5.31 resume a eficiência de inibição da corrosão uniforme e a análise morfológica de cada mistura após 24 horas de ensaio com ECR.

Tabela 5.31: Comparação de resultados de eficiências de inibição e da análise da superfície obtidos usando cada mistura após 24 horas de ensaio com ECR.

Mistura	Dados de corrosão uniforme: Eficiência de inibição	Análise da superfície: Maior profundidade
Branco	-----	- 6,82 μm
1 (LLL)	11%	-10,10 μm
2 (HHH)	94%	- 19,70 μm
3 (LLH)	48%	- 32,80 μm
4 (LHL)	73%	- 17,50 μm
5 (HLL)	86%	-9,65 μm
6 (LHH)	85%	-29,90 μm
7 (HLH)	86%	-41,60 μm
8 (HHL)	90%	-8,68 μm

Considerando estes resultados, as misturas 3, 6 e 7 apresentaram os maiores valores de profundidade, embora as misturas 6 e 7 tenham apresentado eficiência de inibição satisfatória, ~ 85%. As misturas 2 e 8 apresentaram os resultados mais significativos em termos de corrosão generalizada com eficiência de inibição maior ou igual a 90% e, em relação ao ataque localizado, apresentaram profundidades semelhantes na análise com microscópio confocal.

5.3.4. Corrosão uniforme em sistema com filme previamente formado na superfície dos corpos de prova: eficiência das misturas de inibidores

O estudo com amostras contendo filme de carbonato de ferro previamente formado na superfície também foi realizado nos experimentos utilizando ECR. A Figura 5.61 mostra os valores de OCP durante o ensaio. As curvas de OCP seguiram a mesma tendência e valores semelhantes aos obtidos nos ensaios sem filme, apresentando um aumento no potencial, seguido por uma queda e tendência à estabilização. Novamente, a mistura 2 manteve maiores valores de OCP até o final do experimento.

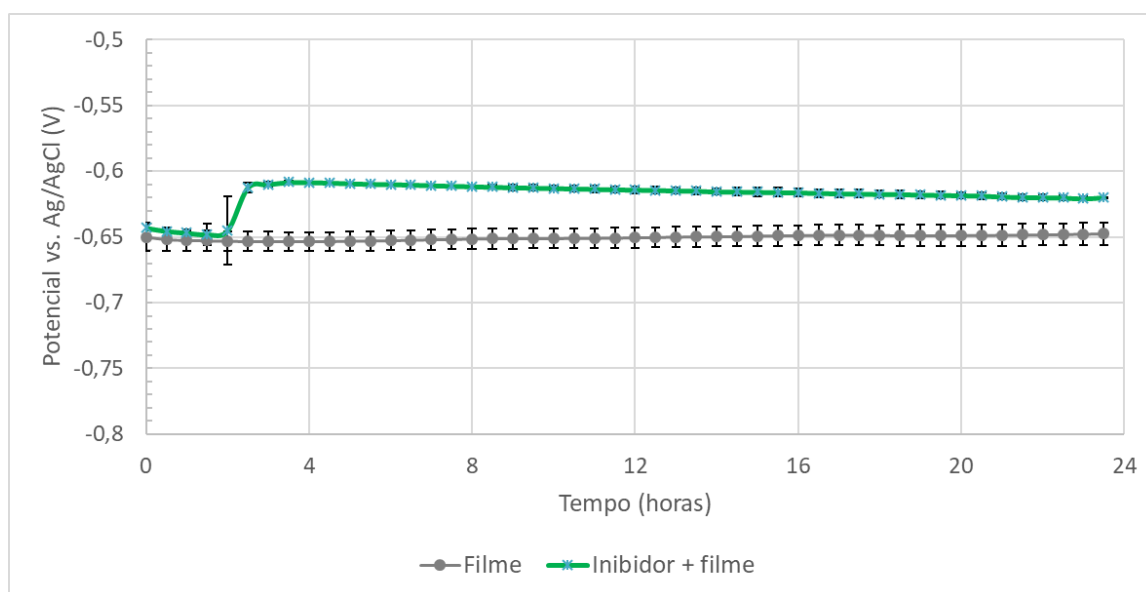


Figura 5.61: Resultados de OCP obtidos em 24 horas de ensaio utilizando ECR e aço carbono X65 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO₂ a 60 °C com amostras com filme de FeCO₃ na superfície: resultados em branco e com a Mistura 2.

Os diagramas de Nyquist são apresentados na Figura 5.62 para as condições (a) filme e (b) inibidor + filme. É possível verificar em ambos que há um aumento no diâmetro do arco capacitivo, seguido por uma redução, ao longo do tempo. Também é possível observar um arco indutivo em baixas frequências. No entanto, os valores de R_{ct} são maiores quando utilizado a condição inibidor + filme do que apenas o filme.

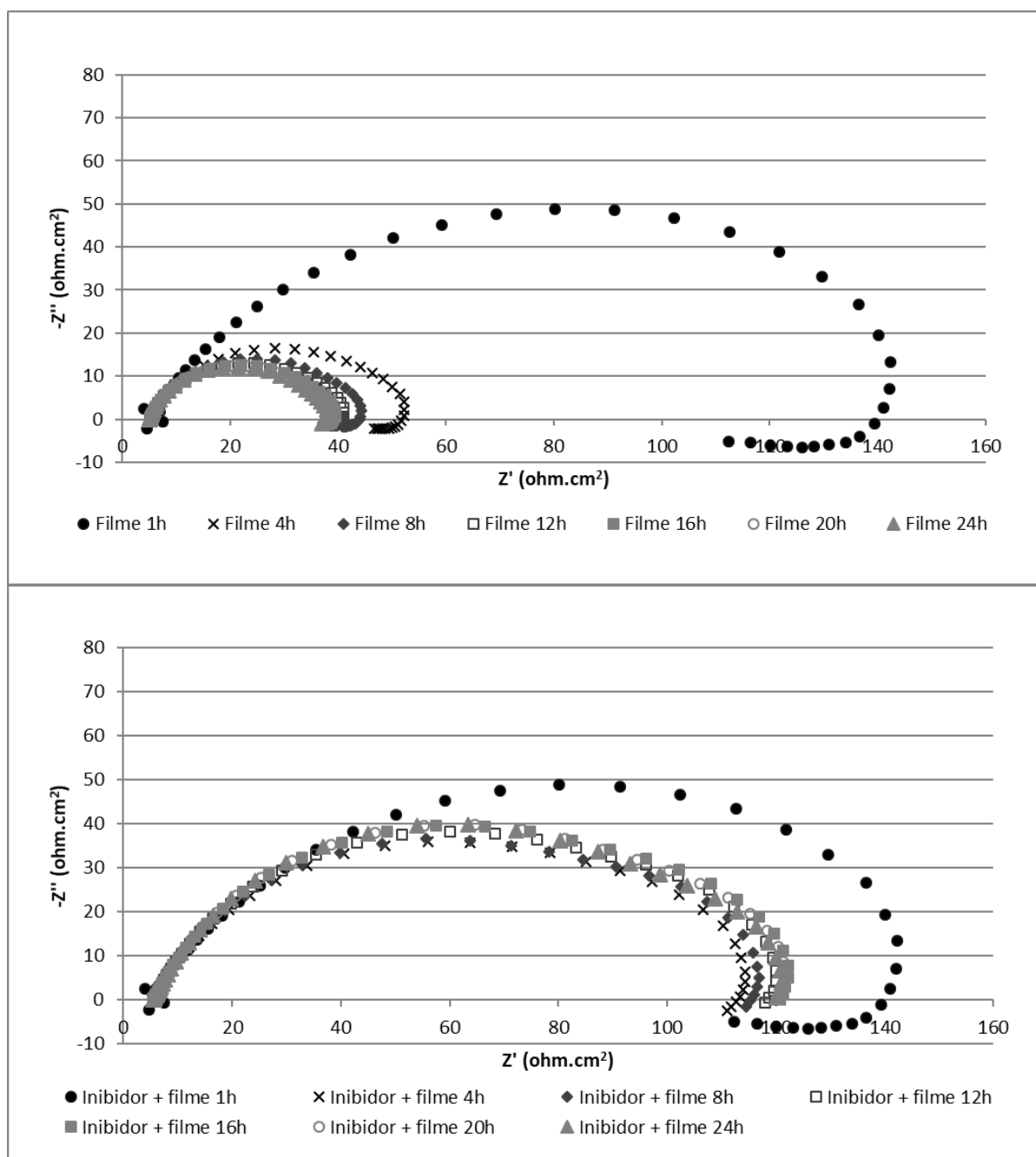


Figura 5.62: Diagramas de Nyquist após 1h, 4h, 8h, 12h, 16h, 20h e 24h de ensaio, obtidos utilizando ECR e aço carbono X65 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO_2 a 60°C com amostras com filme de FeCO_3 na superfície: resultados (a) em branco e (b) com a Mistura 2.

Para melhor visualização, a Figura 5.63 apresenta as curvas de Nyquist dos ensaios com filme sem e com inibidor, após 24 horas de ensaio.

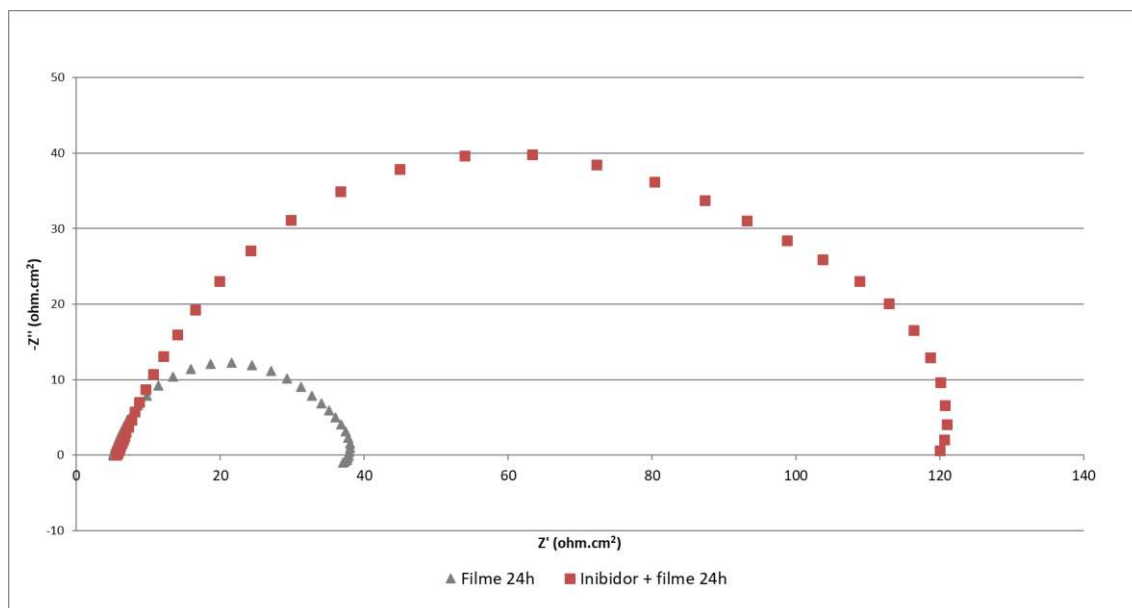


Figura 5.63: Diagramas de Nyquist após 24h de ensaio, obtidos na ausência e presença da Mistura 2 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO₂ a 60 °C e sem ajuste de pH.

A Tabela 5.32 apresenta os dados de resistência obtidos a partir das medidas de impedância eletroquímica. A eficiência de inibição foi de aproximadamente 71,31%.

Tabela 5.32: Parâmetros obtidos a partir das medidas de impedância eletroquímica após 24 horas de ensaio

Condição	R_s (Ω cm ²)	R_{ct} (Ω cm ²)	EI(%)
Filme	5,17	32,83	
Inibidor + filme	5,54	114,43	71,31

A Tabela 5.33 indica as constantes de Tafel medidas e os coeficientes de Stern-Geary calculados e a Figura 5.64 mostra os resultados das taxas de corrosão nessas condições.

Tabela 5.33: Constantes de Tafel e coeficientes de Stern-Geary em ensaios com amostras com filme de FeCO_3 .

	Filme	Inibidor + filme
β_a (mV/dec)	70	60
β_c (mV/dec)	260	130
B (mV/dec)	23,95	17,83

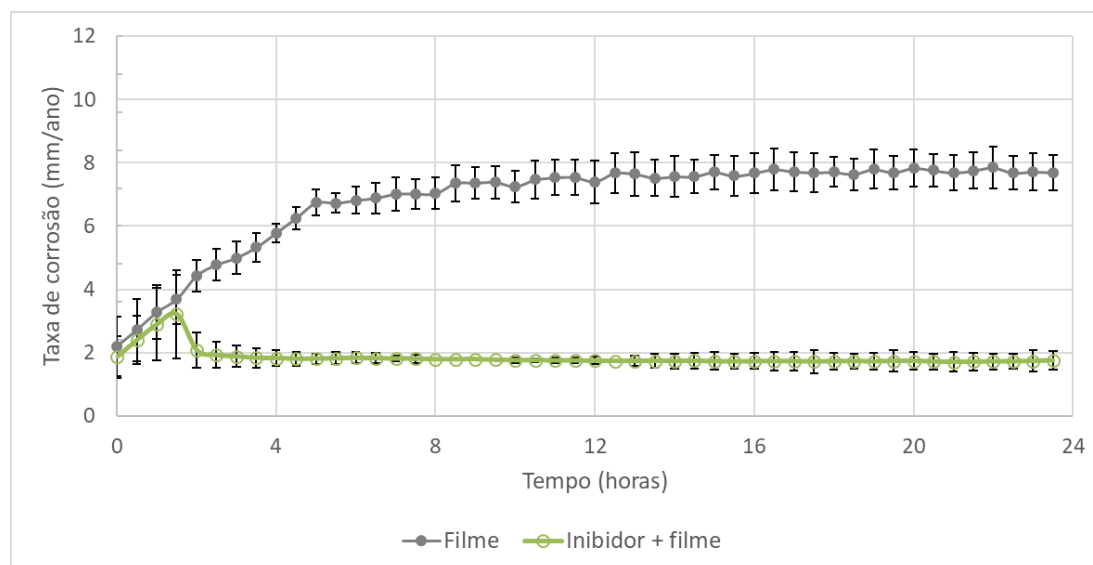


Figura 5.64: Resultados LPR obtidos utilizando ECR e aço carbono em solução de NaCl saturada com CO_2 a 60°C e amostras com filme de FeCO_3 com e sem adição de 10 ppm da mistura 2 (HHH), durante 24 horas.

A adição da mistura 2 (HHH) reduziu a taxa de corrosão durante todo o experimento. A eficiência de inibição obtida foi de 77%. No entanto, a taxa de corrosão no ensaio sem inibidor aumentou ao longo do tempo, indicando que o filme é dissolvido, perdendo seu efeito protetor. O mesmo comportamento foi observado nos ensaios estáticos, já discutido previamente.

5.3.5. Análise da morfologia de superfície em amostras com filme de FeCO_3

A Figura 5.65 mostra as análises em MEV de amostras após teste nas condições (a) filme e (b) inibidor + filme.

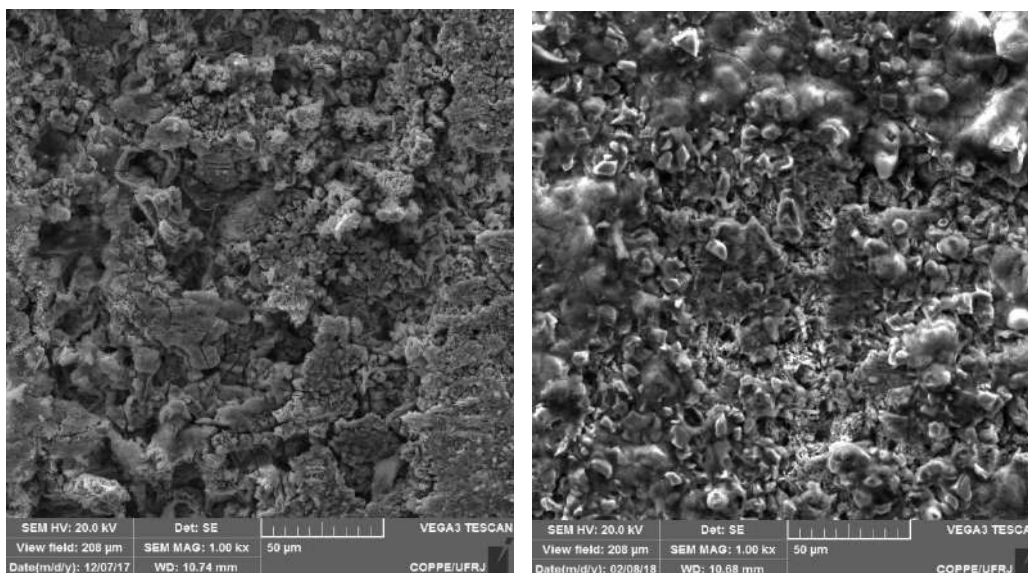
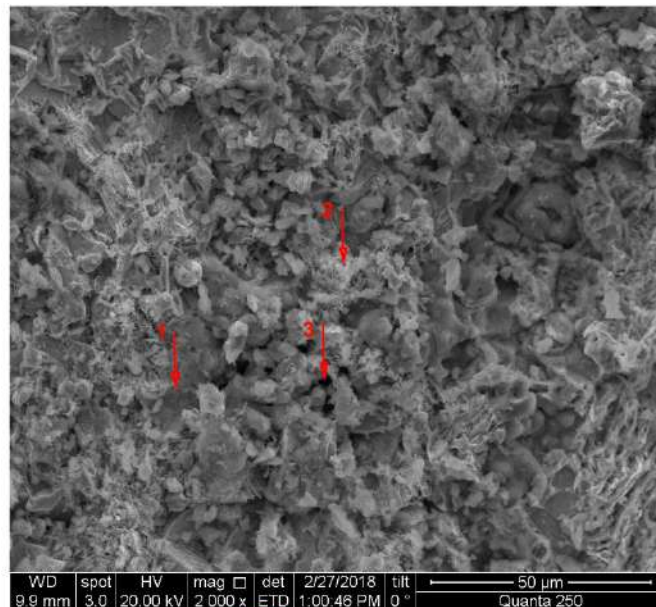


Figura 5.65: Análise em MEV após 24 horas de ensaio sem e com a adição de inibidor.

Em comparação com a Figura 4.10, pode-se verificar que o filme apresenta mudanças em sua morfologia após as 24h de ensaio, mostrando sua dissolução com o tempo de ensaio. As imagens, portanto, corroboram os resultados eletroquímicos mostrando que o filme perde a sua eficiência protetora.

A Figura 5.66 mostra imagens de MEV com magnitude de 2000x e análises de EDS realizadas em três diferentes pontos em cada condição: (a) filme e (b) inibidor + filme. Além dos elementos que possivelmente formariam os cristais de carbonato de ferro, o EDS mostra outros elementos que pertencem ao aço carbono. Comparando com a Figura 5.40 que mostra as análises de EDS dos ensaios estáticos, visualiza-se que, embora os ensaios com ECR tenham sido mais curtos do que os ensaios estáticos, a superfície do aço está mais desgastada, possivelmente pela influência do fluxo.



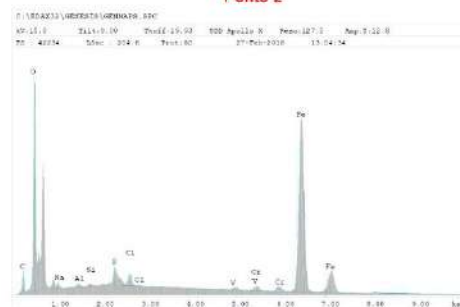
Ponto 1



EDS Quantitative Results

Element	Wt%	At%
Cr	8.55	14.42
Co	38.33	55.26
NaK	5.48	5.50
AlK	1.02	1.55
SiK	0.21	0.17
SK	6.05	4.93
VK	1.63	0.76
CrK	2.91	1.29
FeK	14.16	14.11

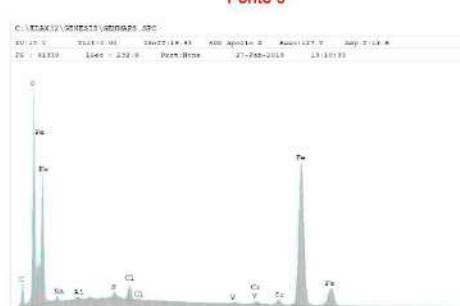
Ponto 2



EDS Quantitative Results

Element	Wt%	At%
Cr	1.87	15.77
Co	23.12	36.01
NaK	0.94	1.24
AlK	0.33	0.37
SiK	0.22	0.22
SK	1.61	1.51
CrK	1.39	0.39
VK	0.57	0.54
CrK	0.96	0.56
FeK	65.27	35.24

Ponto 3



EDS Quantitative Results

Element	Wt%	At%
Cr	9.10	21.51
Co	24.23	43.01
NaK	0.90	1.14
AlK	0.30	0.31
SK	0.73	0.65
CrK	1.46	1.18
VK	0.37	0.21
CrK	0.78	0.41
FeK	62.18	31.62

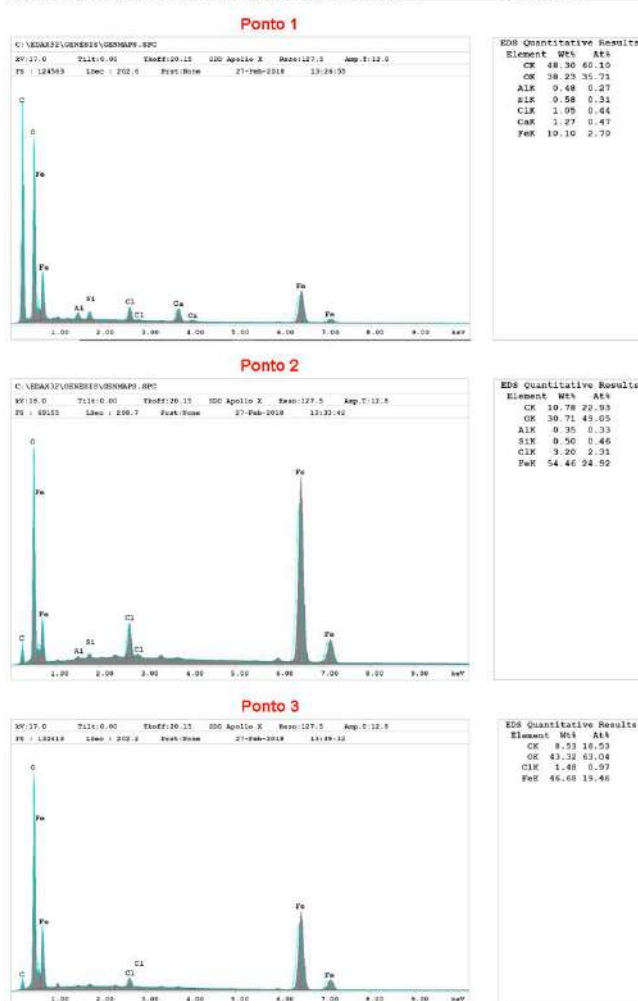
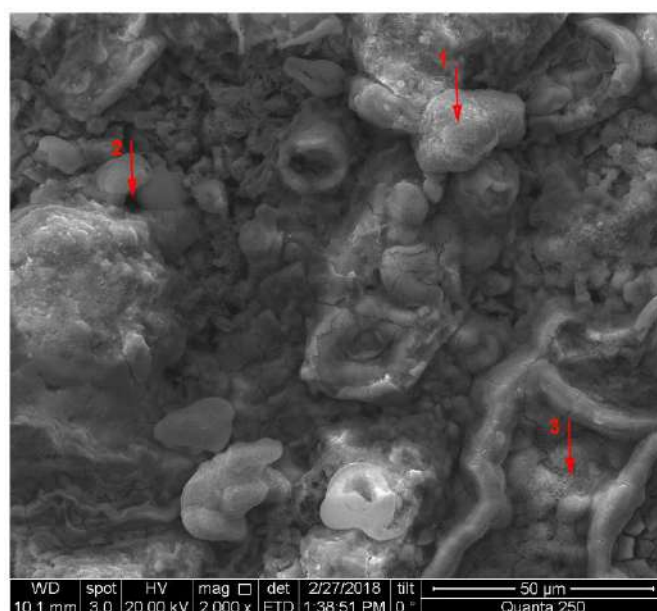


Figura 5.66: Análise de EDS após 24 horas de ensaio (a) sem e (b) com a adição de inibidor.

5.3.6. Comparação dos Resultados obtidos utilizando amostras com e sem filme

Conforme ocorreu com os ensaios estáticos, a condição que apresentou a menor taxa de corrosão foi com a mistura 2 e amostras sem filme (“inibidor”), seguida pela condição “inibidor + filme”, “filme” e “branco”, nesta ordem.

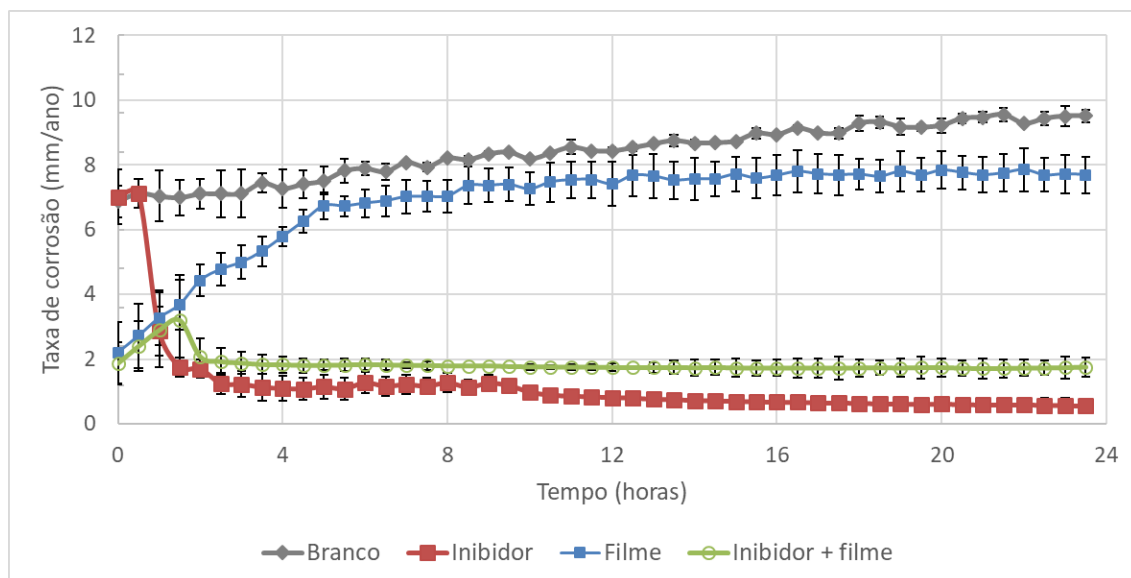


Figura 5.67: Resultados de LPR obtidos utilizando aço carbono em solução de NaCl saturada com CO₂ a 60°C e amostras com e sem filme de FeCO₃ e com e sem adição de 10 ppm da mistura 2 (HHH), durante 24 horas.

Nos ensaios sem a utilização de inibidor, a taxa de corrosão foi de 9,50 mm/ano com a utilização de amostras sem filme (“branco”) e 7,69 mm/ano com as amostras com filme de carbonato pré-formado na superfície (“filme”). Portanto, a presença do filme foi capaz de reduzir a taxa de corrosão em 23,5% nessas condições.

Nos experimentos contendo inibidor (mistura 2), a taxa de corrosão foi de 0,55 mm/ano com o uso de amostras sem filme de carbonato pré-formado na superfície (“inibidor”) e 1,75 mm/ano com as amostras com filme de carbonato (“inibidor + filme”). Nesse caso, a presença do filme foi prejudicial à inibição da corrosão. Possivelmente, o filme de carbonato interferiu na adsorção do inibidor na superfície da amostra, afetando a eficiência de inibição do mesmo.

6 . Conclusões

O presente trabalho estudou o efeito do uso de inibidores ambientalmente amigáveis para a corrosão do aço carbono API 5L X65, a partir da formulação de oito misturas contendo três componentes em duas diferentes concentrações. A influência de parâmetros como valor de pH, tempo de ensaio, presença de filme de carbonato de ferro na superfície e tensão de cisalhamento também foi avaliada.

Como resultado desse trabalho, as principais conclusões foram:

1. Uma mistura contendo componentes ambientalmente amigáveis, sendo eles um derivado de éster de fosfato, um de imidazolina e um de amina quaternária, pode ser usada como um inibidor de corrosão eficiente em aço carbono X65 em um ambiente de CO₂ após a otimização feita pela metodologia de *design* experimental aplicada.
2. Todas as misturas podem ser classificadas como inibidor de tipo misto nas condições testadas.
3. Uma relação empírica para a inibição da corrosão generalizada foi desenvolvida a partir da análise estatística e pode ser usada para otimizar a formulação das misturas, tanto em condições estáticas quanto na presença de tensão de cisalhamento.
4. Os ensaios estáticos mais longos mostraram que a maioria das misturas, em especial as que possuem o derivado de éster fosfato em altas concentrações, é estável e oferece proteção à corrosão durante as 72 horas testadas. Eficiências maiores ou iguais a 97% foram alcançadas com a utilização das misturas 2 (HHH), 5 (HLL), 7 (HLH) e 8 (HHL).
5. A inserção da tensão de cisalhamento no sistema, com a utilização do eletrodo cilíndrico rotatório, diminuiu as eficiências de inibição alcançadas com o emprego das mesmas misturas de inibidores, exceto para a mistura 6. Apenas as misturas 2 (HHH) e 8 (HHL) apresentaram eficiência de inibição iguais ou superiores a 90%.
6. A partir dos experimentos que utilizaram inibidor e amostras com filme de carbonato de ferro previamente formado na superfície, verificou-se que, possivelmente, o filme de carbonato interferiu na adsorção do inibidor na

superfície da amostra. Ensaio com esse sistema apresentaram resposta positiva em relação à inibição da corrosão, em comparação com amostras sem filme. Entretanto, a taxa de corrosão foi mais reduzida com o emprego de inibidor em sistemas com amostras sem filme de carbonato previamente formado: 0,05mm/ano em condições estáticas e 0,55mm/ano em condições de fluxo.

7. Tendo como base as análises qualitativas e estatísticas, concluiu-se que o derivado éster de fosfato é o componente mais influente na inibição da corrosão, nas diferentes condições de pH, tempo de experimento e regime de ensaio.
8. Nos ensaios de 24 horas, o derivado de éster de fosfato em um alto nível não foi suficiente para atingir a maior eficiência de inibição, podendo ser atribuído a um sinergismo entre os componentes o aumento dos valores de eficiências.
9. A partir da análise morfológica, foi possível verificar que o derivado de amina quaternária parece promover a corrosão localizada, provavelmente devido a uma proteção superficial não uniforme da superfície da amostra. Nas amostras ensaiadas com as misturas 3 (LLH), 6 (LHH) e 7 (HLH), onde o derivado de amina quaternária se encontrava em nível alto, a proteção à corrosão localizada foi menos efetiva.
10. A mistura 2 apresentou as eficiências de inibição mais satisfatórias em termos de corrosão uniforme e localizada, nas diferentes condições de pH, tempo de experimento e regime de ensaio, pois promoveu a menor taxa de corrosão nas medidas eletroquímicas e não apresentou corrosão localizada nas análises em MEV e interferometria.

7 . Sugestões para Trabalhos Futuros

- Investigar a interferência do filme de carbonato de ferro na atuação do inibidor de corrosão. Isso pode ser estudado com a variação do tempo de pré-corrosão mantendo-se condições favoráveis, de temperatura e pH, à formação de filme de carbonato no sistema.
- Avaliar a influência do tempo de ensaio e da velocidade de rotação do eletrodo cilíndrico rotatório na corrosão localizada por meio de análises de superfície.

8 . Referências bibliográficas

- ABD EL-LATEEF, H. M., ABBASOV, V.M., ALIYEVA, L.I., KHALAF, M. M., 2015, “Novel naphthenate surfactants based on petroleum acids and nitrogenous bases as corrosion inhibitors for C1018-type mild steel in CO₂-saturated brine”, *Egyptian Journal of Petroleum*, v. 24 (2), pp. 175–182.
- ABD EL-LATEEF, H. M., ALIYEVA, L. I., ABBASOV, V. M., ISMAYILOV, T. I., 2012, “Corrosion inhibition of low carbon steel in CO₂ -saturated solution using Anionic surfactant”, *Advances in Applied Science Research*, v. 3 (2), pp. 1185-1201.
- ABDEL-GABER, A.M., ABD-EL-NABEY, B.A., SIDAHMED, I.M., EL-ZAYADY, A.M., SAADAWY, M., 2006, “Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media”, *Corrosion Science* 48 (9), pp. 2765–2779.
- ANDRADE, D., REZNIK, L. Y., CARVALHO, L. J., 2011, “Avaliação de aplicabilidade de inibidor ecológico de corrosão para o aço-carbono AISI 1020 em soluções com diferentes concentrações de íons cloreto”. *Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos*, Porto de Galinhas, PE, Brasil, Maio 2011.
- ANDREEV, N., ANUFRIEV, N., SIVOKON, I., 2013, “Laboratory assessment of corrosion inhibitors effectiveness at oilfield pipelines of West Siberian region. III. Bubble test”, *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition.*, v. 2, n. 1, pp. 17– 29.
- API SPECIFICATION 5L – “API Specification for Line Pipe”, American Petroleum Institute – 44 ed., 2007.
- API SPECIFICATION 5L – “Specification for line pipe steel API5L”, American Petroleum Institute – 43 ed., 2004.
- ASTM G102 - 89: *Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements*, 2010, Philadelphia, USA, American Society for Testing and Materials.

- ASTM G1-03: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.*, 2011, Philadelphia, USA, American Society for Testing and Materials.
- ASTM G31-72: Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals.*, 1999, Philadelphia, USA, American Society for Testing and Materials.
- ASTM G46-94: Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion*, 2013, Philadelphia, USA, American Society for Testing and Materials.
- BADIEA, A.M., MOHANA, K.N., 2009, "Corrosion Mechanism of Low-Carbon Steel in Industrial Water and Adsorption Thermodynamics in the Presence of Some Plant Extracts", *Journal of Materials Engineering and Performance*, v.18, pp. 1264–1271.
- BARKER, R., HU, X., NEVILLE, A., CUSHNAGHAN, S., 2013, "Inhibition of Flow-Induced Corrosion and Erosion-Corrosion for Carbon Steel Pipe Work from an Offshore Oil and Gas Facility", *Corrosion*, v. 69 (2), pp. 193-203.
- BAYRAM, T., ORBEY, N., ADHIKARI, R., TUOMINEN, M., 2015, "FP-based formulations as protective coatings in oil/gas pipelines", *Progress in Organic Coatings*, v. 88, pp. 54–63.
- BELLO, M., OCHOA, N., BALSAMO, V., LÓPEZ-CARRASQUERO, F., COLL, S., MONSALVE, A., GONZÁLEZ, G., 2010, "Modified cassava starches as corrosion inhibitors of carbon steel: An electrochemical and morphological approach", *Carbohydrate Polymers*, v.82, pp. 561–568.
- BENTRAH, H., RAHALI, Y., CHALA, A., 2013, "Gum Arabic as an eco-friendly inhibitor for API 5L X42 pipeline steel in HCl medium", *Corrosion Science*, v. 82, pp. 426-431.
- CARVALHO, L. J., BRASIL, S. L. D., ROCHA, G. M., BUSTAMANTE, M., "Uso de extrato de repolho roxo como inibidor de corrosão para aço-carbono". *Anais do INTERCORR*, paper nº 364, Fortaleza, Brasil, 2010.
- CEFAS, 2015, "Offshore Chemical Notification Scheme". Disponível em: <https://www.cefes.co.uk/cefes-data-hub/>, Acesso em: 24 nov. 2015, 16:25:00.

- CHAIEB, E., BOUYANZER, A., HAMMOUTI, B., BERRABAH, M., 2009, "Limonene as Green Inhibitor for Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solutions", *Acta Physico-Chimica Sinica*, v. 25 (7), pp. 1254-1258.
- CHOI, Y., NEŠIĆ, S., LING, S., 2011, "Effect of H₂S on the CO₂ corrosion of carbon steel in acidic solutions", *Electrochimica Acta*, v. 56, pp. 1752-1760.
- CHOKSHI, K., SUN, W., NEŠIĆ, S., "Iron carbonate scale growth and the effect of inhibition in CO₂ corrosion of mild steel", *In: NACE Corrosion*, paper n° 05285, 2005.
- CIOLKOWSKI, M., NEVILLE, A., 2014, "A systematic scale-corrosion study of a combined inhibitor in scale-corrosion environment via experimental design", *NACE International*, Corrosion. Collaborate. Educate. Innovate. Mitigate, paper n° 3960.
- EDDY, N.O., ODOEMELAM, S.A., AMA, I.N., 2010, "Ethanol extract of *Ocimum gratissimum* as a Green corrosion inhibitor for the corrosion of mild steel in H₂SO₄", *Green Chemistry Letters and Reviews*, v. 3, pp. 165-172.
- EL-ETRE, A. Y., 2007, "Inhibition for acid Corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves", *Journal of Colloid and Interface Science*, v.314, pp. 578-583.
- EL-ETRE, A. Y., 2008, "Inhibition of C-steel corrosion in acidic solution using the aqueous extract of zallouh root", *Materials Chemistry and Physics*, v.108, pp. 278-282.
- EL-ETRE, A. Y., ABDALLAH, M., 2000, "Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. II. C-steel in high saline water", *Corrosion Science*, v. 42, pp. 731-738.
- EL-HADDAD, M., 2014, "Hydroxyethylcellulose used as an eco-friendly inhibitor for 1018c-steel corrosion in 3.5% NaCl solution", *Carbohydrate Polymers*, v.112, pp. 595–602.
- FANG, H., NEŠIĆ, S. BROWN, B., 2006, "General CO₂ corrosion in high salinity brines", *NACE International*, Corrosion NACEExpo, 61st annual Conference &

Exposition, paper n° 06372.

GEORGE, K., NEŠIĆ, S., 2007, "Investigation of carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of acetic acid-part 1: basic mechanisms", *Corrosion*, v. 63, pp. 178–186.

GHAREBA, S., OMANOVIC, S., 2010, "Interaction of 12-aminododecanoic acid with a carbon steel surface: Towards the development of 'green' corrosion inhibitors", *Corrosion Science*, v. 52, pp. 2104–2113.

HEGAZY, M. A., EL-TABEI, A. S., BEDAIR, A. H., *et al.*, 2012, "An investigation of three novel nonionic surfactants as corrosion inhibitor for carbon steel in 0.5M H₂SO₄", *Corrosion Science*, v. 54, pp. 219-230.

HEYDARI, M., JAVIDI, M., 2012, "Corrosion inhibition and adsorption behaviour of an amido-imidazoline derivative on API 5L X52 steel in CO₂-saturated solution and synergistic effect of iodide ions", *Corrosion Science*, v. 61, pp. 148–155.

HUSSIN, M. H., KASSIM, M. J., 2011, "The corrosion inhibition and adsorption behavior of *Uncaria gambir* extract on mild steel in 1M HCl", *Materials Chemistry and Physics*, v. 125 (3), pp. 461–468.

HUSSIN, M. H., KASSIM, M. J., RAZALI, N., DAHON, N.H, NASSHORUDIN, D., 2016, "The effect of *Tinospora crispa* extracts as a natural mild steel corrosion inhibitor in 1 M HCl solution", *Arabian Journal of Chemistry*, v. 9 (1), pp. S616-S624.

IGE, O. O., BARKER, R., HU, X., UMORU, L. E., NEVILLE, A., 2013, "Assessing the influence of shear stress and particle impingement on inhibitor efficiency through the application of in-situ electrochemistry in a CO₂-saturated environment", *Wear*, v. 304, pp. 49–59.

JENKINS, A., 2011, "Performance of High-Temperature, Biodegradable Corrosion Inhibitors", *NACE International*, paper n° 11272.

JEVREMOVIĆ, I., SINGER, M., NEŠIĆ, S., *et al.*, 2016, "Electrochemistry of carbon dioxide corrosion mitigation using tall oil diethylenetriamine imidazoline as

- corrosion inhibitor for mild steel”, *Materials and Corrosion*, v. 67 (7), pp. 756-768.
- JI, G., ANJUM, S., SUNDARAM, S., PRAKASH, R., 2015, “Musa paradisica peel extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution”, *Corrosion Science*, v. 90, pp. 107–117.
- JIANG, X., ZHENG, Y, QU, D., KE, W., 2006, “Effect of calcium ions on pitting corrosion and inhibition performance in CO₂ corrosion of N80 steel”, *Corrosion Science*, v. 48 (10), pp. 3091–3108
- KALAISELVI, P., CHELLAMMAL, S., PALANICHAMY, S., SUBRAMANIAN, G., 2010, "Artemisia pallens as corrosion inhibitor for mild steel in HCl medium", *Materials Chemistry and Physics*, v. 120 (2-3), pp. 643–648.
- KUMAR, K. P. V., PILLAI, M. S. N., THUSNAVIS, G. R., 2011, "Seed Extract of *Psidium guajava* as Ecofriendly Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Medium", *Journal of Materials Science & Technology*., v. 27, pp. 1143-1149.
- LI, W., POTS, B.F.M., ZHONG, X., NESIC, S., 2017, “Inhibition of CO₂ Corrosion of Mild Steel – Study of Mechanical Effects of Highly Turbulent Disturbed Flow”, *Corrosion Science*, v. 126, pp. 208–226.
- LIU, F G., DU, M., ZHANG, J., QIU, M., 2009, “Electrochemical behavior of Q235 steel in saltwater saturated with carbon dioxide based on new imidazoline derivative inhibitor”, *Corrosion Science*, v. 51 (1), Pages 102-109.
- LIU, Q.Y., MAO, L. J., ZHOU, S.W., 2014, “Effects of chloride content on CO₂ corrosion of carbon steel in simulated oil and gas well environments”, *Corrosion Science*, v. 84, pp. 165-171.
- MARTIN, R. L., 2002, “Corrosion consequences of oxygen entry into oilfield brines”, *Corrosion*, paper n° 02270.
- MARTINOD, A., NEVILLE, A., EUVRAD, M., SORBIE, K., 2009, “Electrodeposition of a calcareous layer: Effects of green inhibitors”, *Chemical Engineering Science*, v. 64 (10), pp. 2413 – 2421.

- MORETTI, G., GUIDI, F., FABRIS, F., 2013, “Corrosion inhibition of the mild steel in 0.5 M HCl by 2-butyl-hexahydropyrrolo[1,2-b][1,2]oxazole”, *Corrosion Science*, v. 76, pp. 206–218.
- MOURYA, P., BANERJEE, S., SINGH, M. M., 2014, “Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor”, *Corrosion Science*, v. 85, pp. 352–363.
- MU, G. N., LI, X., LI, F., 2004, “Synergistic inhibition between o-phenanthroline and chloride ion on cold rolled steel corrosion in phosphoric acid”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 86, pp. 59–68.
- NAM, N.D., BUI, Q.V., MATHESH, M., TAN, M.Y.J., FORSYTH, M., 2013, “A study of 4-carboxyphenylboronic acid as a corrosion inhibitor for steel in carbon dioxide containing environments”, *Corrosion Science*, v. 76, pp. 257–266.
- NGOBIRI, N. C., OGUZIE, E. E., OFORKA, N. C. *et al.*, 2015, “Comparative study on the inhibitive effect of Sulfadoxine–Pyrimethamine and an industrial inhibitor on the corrosion of pipeline steel in petroleum pipeline water”, *Arabian Journal of Chemistry*, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.04.004>
- NEŠIĆ, S., 2007, “Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines – A review”, *Corrosion Science*, v. 49 (12), pp. 4308–4338.
- NESIC, S., LI, H., HUANG, J., *et al.*, “An open source mechanistic model for CO₂/H₂S corrosion of carbon steel”, *In: NACE Corrosion*, paper 09572, 2009.
- NGOBIRI, N.C., OGUZIE, E.E., OFORKA, N.C., AKARANTA, O., 2015, “Comparative study on the inhibitive effect of Sulfadoxine–Pyrimethamine and an industrial inhibitor on the corrosion of pipeline steel in petroleum pipeline water”, *Arabian Journal of Chemistry*, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.04.004>.
- ODEWUNMI, N. A., UMOREN, S. A., GASEM, Z. M., 2015, “Utilization of watermelon rind extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in acidic media”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 21, pp. 239–247.
- OKAFOR, P.C., IKPI, M.E., UWAH, I.E., EBENSO, E.E., EKPE, U.J., UMOREN, S.A.,

- 2008, “Inhibitory action of *Phyllanthus amarus* extracts on the corrosion of mild steel in acidic media”, *Corrosion Science*, v. 50 (8), pp. 2310-2317.
- OLIVARES, G. Z., GAYOSSO, M. J. H., MENDOZA, J. L. M., 2007, “Corrosion inhibitors performance for mild steel in CO₂ containing solutions”, *Materials and Corrosion*, v. 58 (6), pp. 427-437.
- OLVERA-MARTÍNEZ, M. E., MENDOZA-FLORES, J., GENESCA, J., 2015, “CO₂ corrosion control in steel pipelines. Influence of turbulent flow on the performance of corrosion inhibitors”, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 35, pp. 19-28.
- OSPAR COMMISSION, 2007, “Convention for the protection of the marine environment of the North-East Atlantic”. Disponível em: <http://www.ospar.org/convention/text>, Acesso em: 11 nov. 2015, 19:39:00.
- PAOLINELLI, L.D., PÉREZ, T., SIMISON, S.N., 2008, “The effect of pre-corrosion and steel microstructure on inhibitor performance in CO₂ corrosion”, *Corrosion Science*, v. 50 (9), pp. 2456–2464.
- PESSU, F., BARKER, R., NEVILLE, A., 2014, “Understanding Pitting Corrosion Behaviour of X-65 (UNS K03014) Carbon Steel in CO₂ Saturated Environments: The Temperature Effect”, *NACE International*.
- PESSU, F., BARKER, R., NEVILLE, A., 2015, “The influence of pH on localized corrosion behavior of X65 (UNS K03014) carbon steel in CO₂-saturated brines”, *NACE International*, Corrosion Conference & Expo, paper n° 5584.
- PESSU, O. F., 2015, *Investigation Of Pitting Corrosion Of Carbon Steel In Sweet And Sour Oilfield Corrosion Conditions: A Parametric Study*. Tese de D.Sc., The University of Leeds, Institute of Functional Surfaces, School of Mechanical Engineering, Leeds, Reino Unido.
- PETROLEUM SAFETY AUTHORITY NORWAY, 2011, “Regulations Relating to Conducting Petroleum Activities (The Activities Regulations)”, Chapter XI, Disponível em: http://www.psa.no/activities/category399.html#_Toc407534811,

Acesso em: 9 nov. 2015, 11:06:00.

- POJTANABUNTOENG, T., SALASI, M., 2017, "An electrochemical study of carbon steel CO₂ corrosion in the presence of monoethylene glycol: The effects of pH and hydrodynamic conditions", *Electrochimica Acta*, v. 258, pp. 442-452.
- RAJA, P. B., SETHURAMAN, M. G., 2008, "Inhibitive effect of black pepper extract on the sulphuric acid corrosion of mild steel", *Materials Letters* 62 (17-18), pp. 2977-2979.
- RAJA, P. B., SETHURAMAN, M. G., 2009, "Strychnos nux-vomica an eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in 1 M sulfuric acid medium". *Materials and Corrosion*, v. 60, pp. 22-28.
- RAJENDRAN, S., SHANMUGAPRIYA, S., RAJALAKSHMI, T., AMAL RAJ, A. J., 2005, "Corrosion Inhibition by an Aqueous Extract of Rhizome Powder", *Corrosion*, v. 61(7), pp. 685-692.
- RIVERA-GRAU, L.M., CASALES, M., REGLA, I., ORTEGA-TOLEDO, D. M., GONZALEZ-RODRIGUEZ, J. G., GOMEZ, L. M., 2012a, "CO₂ Corrosion Inhibition by Imidazoline Derivatives Based on Coconut Oil", *International Journal of Electrochemical Science*, v. 7 (12), pp. 13044-13057.
- RIVERA-GRAU, L.M., CASALES, M., REGLA, I., ORTEGA-TOLEDO, D. M., CUERVO, D., ASENSIO, J., GONZALEZ-RODRIGUEZ, J. G., MARTINE-GOMEZ, L., 2012b, "Corrosion Inhibition by a Coconut Oil Modified Imidazoline for Carbon Steel Under the Combined Effect of CO₂ and H₂S", *International Journal of Electrochemical Science*, v. 7, pp. 12610-12620.
- ROCHA, J. C., 2009, *Aplicação de produtos naturais como inibidores de corrosão em meio ácido*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ROCHA, J. C., 2013, *Obtenção de inibidores de corrosão a partir de extratos de produtos naturais*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ROCHA, J. C., GOMES, J. A. C. P., D'ELIA, E., 2010, "Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts", *Corrosion Science*,

v. 52 (7), pp. 2341–2348.

SASTRI, V.S., 2011, “Green corrosion inhibitors: theory and practice”, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc.

SATHIYANATHAN, R.A.L., ESSA, M.M., MARUTHAMUTHU, S., SELVANAYAGAM, M., PALANISWAMY, N., 2005, “Inhibitory effect of *Ricinus communis* (Castor-oil plant) leaf extract on corrosion of mild steel in low chloride medium”, *Journal of the Indian Chemical Society*, v.82(4), pp. 357-359.

SHARMILA, A., PREMA, A. A., SAHAYARAJ, P. A., 2010, “Influence of *Murraya koenigii* (Curry leaves) extract on the corrosion inhibition of carbon steel in HCl solution”, *Rasayan Journal of Chemistry*, v. 3, pp. 74-81.

SILVERMAN, D.C., 1984, “Rotating cylinder electrode for velocity sensitivity testing”, *Corrosion*, v. 40, pp. 220–226.

SINGH, A., LIN, Y., ANSARI, K.R., QURAISHI, M.A., EBENSO, E.E., CHEN, S., LIU, W., 2015a, “Electrochemical and surface studies of some Porphines as corrosion inhibitor for J55 steel in sweet corrosion environment”, *Applied Surface Science*, v.359, pp. 331–339

SINGH, A., LIN, Y., EBENSO, E., LIU, H., PAN, J., HUANG, B., 2015b, “Gingko biloba fruit extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for J55 steel in CO₂ saturated 3.5% NaCl solution”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 24, pp. 219–228.

STERN, M.E. GEARY, A.L., 1957, “A Theoretica Analysis of the Shape of Polarization Curves”, *Journal of Electrochemical Society*, v.104, n. 1, pp. 56-63.

TIU, B. D. B., ADVINCULA, R.C., 2015, “Polymeric corrosion inhibitors for the oil and gas industry: Design principles and mechanism”, *Reactive and Functional Polymers*, v. 95, pp. 25-45.

TORRES, V. V., 2007, *Extratos de produtos naturais como inibidores de corrosão*. Dissertação de M.Sc., IQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- USMAN, B. J., UMOREN, S. A., GASEM, Z. M., 2017, "Inhibition of API 5L X60 steel corrosion in CO₂-saturated 3.5% NaCl solution by tannic acid and synergistic effect of KI additive", *Journal of Molecular Liquids*, v. 237, pp. 146–156.
- UWAH, I.E., OKAFOR, P.C., EBIEKPE, V.E., 2013, "Inhibitive action of ethanol extracts from *Nauclea latifolia* on the corrosion of mild steel in H₂SO₄ solutions and their adsorption characteristics", *Arabian Journal of Chemistry*, v.6, pp. 285–293.
- VALEK, L., MARTINEZ, S., 2007, "Copper corrosion inhibitor by *Azadirachta indica* leaves extract in 0,5 M sulfuric acid", *Materials Letters*, v. 61, pp. 148-151.
- VERMA, C.B., QURAISHI, M.A., SINGH, A., 2015, "2-Aminobenzene-1,3-dicarbonitriles as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl: Electrochemical, thermodynamic, surface and quantum chemical investigation", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 49, pp. 229-239.
- WALSH, F. C., KEAR, G., NAHLÉ, A. H., WHARTON, J. A., ARENAS, L. F., 2017, "The rotating cylinder electrode for studies of corrosion engineering and protection of metals - An illustrated review", *Corrosion Science*, v. 123, pp. 1–20.
- WAN, R., 2011, Advanced well completion engineering: Oil and Gas Well Corrosion and Corrosion Prevention, (Capítulo 11). 3 ed. Oxford, Reino Unido, Elsevier Inc.
- WONG, J.E., PARK, N., 2009, "Further Investigation on the Effect of Corrosion Inhibitor Actives on the Formation of Iron Carbonate on Carbon Steel", *NACE International*, paper n° 09569.
- YARO, A. S., ABDUL-KHALIK, K. R., KHADOM, A. A., 2015, "Effect of CO₂ corrosion behavior of mild steel in oilfield produced water", *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v 38, pp. 24-38.
- ZHANG, B., HE, C., WANG, C., SUN, P., LI, F., LIN, Y., 2015a, "Synergistic corrosion inhibition of environment-friendly inhibitors on the corrosion of carbon steel in soft water", *Corrosion Science*, v. 94, pp. 6–20.

- ZHANG, C., DUAN, H., ZHAO, J., 2016, “Synergistic inhibition effect of imidazoline derivative and l-cysteine on carbon steel corrosion in a CO₂-saturated brine solution”, *Corrosion Science*, v.112, pp.160–169.
- ZHANG, C., ZHAO, J., 2017, “Synergistic inhibition effects of octadecylamine and tetradecyl trimethyl ammonium bromide on carbon steel corrosion in the H₂S and CO₂ brine solution”, *Corrosion Science*, v. 126, pp. 247–254.
- ZHANG, G. A., CHENG, Y. F., 2011, “Localized corrosion of carbon steel in a CO₂-saturated oilfield formation water”, *Electrochimica Acta*, v. 56, pp. 1676–1685.
- ZHANG, H., GAO, K., YAN, L., PANG, X., 2017, “Inhibition of the corrosion of X70 and Q235 steel in CO₂-saturated brine by imidazoline-based inhibitor”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 791, pp. 83–94.
- ZHANG, H., PANG, X., ZHOU, M., LIU, C., WEI, L., GAO, K., 2015b, “The behavior of pre-corrosion effect on the performance of imidazoline-based inhibitor in 3 wt.% NaCl solution saturated with CO₂”, *Applied Surface Science*, v.356, pp. 63–72.
- ZHANG, X., WANG, F., HE, Y., DU, Y., 2001, “Study of the inhibition mechanism of imidazoline amide on CO₂ corrosion of Armco iron”, *Corrosion Science*, v. 43 (8), pp. 1417-1431.
- ZHANG, Y., PANG, X., QU, S., LI, X., GAO K., 2012, “Discussion of the CO₂ corrosion mechanism between low partial pressure and supercritical condition”, *Corrosion Science*, v. 59, pp. 186-197.
- ZHU, S.D., FU, A.Q., MIAO, J., YIN, Z.F., ZHOU, G.S., WEI, J.F., 2011, “Corrosion of N80 carbon steel in oil field formation water containing CO₂ in the absence and presence of acetic acid”, *Corrosion Science*, v. 53 (10), pp. 3156-3165.